

LÍGIA FERNANDA KAEFER

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE REVESTIMENTOS
DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO CIMENTADOS OBTIDOS POR ASPERSÃO
TÉRMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2004

LÍGIA FERNANDA KAEFER

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE REVESTIMENTOS
DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO CIMENTADOS OBTIDOS POR ASPERSÃO
TÉRMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2004

LÍGIA FERNANDA KAEFER

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE REVESTIMENTOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO CIMENTADOS OBTIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos (PIPE), Área de Concentração Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná

Prof^a. Dr^a. Maria José Jerônimo Santana Ponte

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná

Prof. José Maurílio da Silva

Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC)

Prof. Carlos José de Mesquita Siqueira

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná

Prof. Nerilso Bocchi

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

Curitiba, 05 de julho de 2004

Com muito amor dedico esta dissertação
aos meus pais, Libório e Iolanda,
aos meus irmãos, Luís Fernando e Leonardo,
ao meu noivo, Claudio,
a Deus.

AGRADECIMENTOS

Não é fácil encontrar palavras para agradecer a todos que me ajudaram neste trabalho. Considero todas as pessoas que conheci ao longo de minha vida e, mais precisamente, ao longo desta jornada os meus co-autores. Pessoas que de uma forma ou de outra ajudaram a compor cada linha desta dissertação.

Apresento, então, os meus agradecimentos:

- ao meu orientador, Prof. Haroldo de Araújo Ponte, pela oportunidade de desenvolver este e outros trabalhos, pelo crescimento profissional, pelo apoio e conselhos em momentos de indecisão e, pela amizade, acima de tudo,
- à Profa. Dra. Maria José Jerônimo Santana Ponte, por todos os conselhos em momentos difíceis ao longo deste período, pelos conselhos profissionais e, principalmente, pela amizade,
- Ao Prof. Ramon Paredes, pelas observações e discussões, sobretudo no que diz respeito às técnicas de aspersão térmica,
- aos meus pais, Libório e Iolanda, e aos meus queridos irmãos, Luís Fernando e Leonardo, pelo carinho e amizade, pelo apoio neste e em todos os outros projetos da minha vida e por tudo o que já realizaram por mim,
- ao meu noivo Claudio L. Mangini, por seu incomparável apoio durante toda a pesquisa, pela paciência e compreensão, pelo estímulo diante das dificuldades, pelas vezes em que ficou comigo no laboratório durante finais de semana e fins de dia e, acima de tudo, por seu amor,
- à minha grande amiga, Patrícia Raquel Silva, pelas diversas discussões técnicas e ensinamentos de eletroquímica, pelo ombro amigo em momentos difíceis, pelos diversos conselhos, pelas incansáveis conversas e, sobretudo, pela amizade,
- a todos os amigos do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) – Adalberto, Ana Carolina, Carina, Danusa, Débora, Denise, Káthia, Maul, Nice, Paulo e Prof. Seva – pela troca de informações, pelas palavras amigas, pelos momentos de descontração,
- à Universidade Federal do Paraná e ao Departamento de Tecnologia Química, pela infraestrutura concedida para a realização da pesquisa,

- ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos (PIPE), incluindo professores e alunos com os quais tive a oportunidade de conviver,
- à Agência Nacional do Petróleo (ANP), pela concessão de bolsa de mestrado e taxa de bancada vinculada ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH 24 – ANP/MME/METC), apoio financeiro indispensável para a condução das pesquisas,
- ao Prof. Sérgio Henke, à Sra. Elaine Dalledone e à Karla Freire, do LACTEC, pela execução de algumas análises importantes para a conclusão deste trabalho,
- e a todas as outras pessoas não citadas aqui, mas que de uma maneira singela contribuíram para esta jornada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE SIGLAS	XVII
LISTA DE SÍMBOLOS	XVIII
RESUMO	XXI
ABSTRACT	XXII
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO	2
1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO	4
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	4
2. ASPERSÃO TÉRMICA	8
2.1. INTRODUÇÃO	8
2.2. PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA.....	10
2.2.1. Processo de Aspersão Térmica a Chama	12
2.2.2. Processo de Aspersão por Arco Elétrico	15
2.2.3. Processo de Aspersão a Plasma	16
2.2.4. Processo de Aspersão a Chama de Alta Velocidade	19
2.2.5. Processo de Aspersão por Detonação	22
2.3. PARÂMETROS DE PROCESSO.....	24
2.3.1. Uniformidade Química da Alimentação.....	24
2.3.2. Velocidade das Partículas	25
2.3.3. Atmosfera	26
2.3.4. Condições do Substrato	27
2.3.5. Outras Variáveis.....	30
2.3.6. Exemplo experimental.....	30
2.4. DEFEITOS DOS REVESTIMENTOS	31
2.4.1. Óxidos.....	32
2.4.2. Porosidade	32
2.4.3. Outros Defeitos	34

2.5. ADERÊNCIA.....	35
3. REVESTIMENTOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO	37
3.1. USOS	37
3.2. PROCESSOS DE ASPERSÃO	38
3.3. PROPRIEDADES DO CARBETO DE TUNGSTÊNIO.....	41
3.4. LIGAS	42
3.5. DIAGRAMAS DE FASES.....	44
3.5.1. Diagrama W-C	44
3.5.2. Diagrama WC-CO	45
3.6. MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO	46
3.7. RUGOSIDADE SUPERFICIAL.....	49
3.7.1. Rugosidade média (Ra)	50
3.7.2. Emprego do parâmetro Ra	51
3.7.3. Vantagens do parâmetro Ra	51
3.7.4. Desvantagens do parâmetro Ra.....	51
3.7.5. Indicação da rugosidade (Ra) pelos números de classe	52
3.7.6. Medição da rugosidade (Ra)	53
4. FUNDAMENTOS DA CORROSÃO EM MEIO AQUOSO	55
4.1. INTRODUÇÃO	55
4.2. TERMODINÂMICA DA CORROSÃO EM MEIO AQUOSO	55
4.3. CINÉTICA DA CORROSÃO EM MEIO AQUOSO	57
4.3.1. Teoria do Complexo Ativado.....	57
4.3.2. Reações de Eletrodo	58
4.3.3. Polarização Eletroquímica.....	60
4.3.3.1. Polarização por Ativação.....	61
4.3.3.2. Polarização por Concentração	62
4.3.4. Comportamentos Particulares e Simplificações da Equação $i - h$	63
4.3.4.1. Inexistência de Efeitos de Transferência de Massa	63
4.3.4.2. Linearidade da Curva $i - \eta$ (Sobrepotenciais Pequenos)	63
4.3.4.3. Comportamento de Tafel (Sobrepotenciais Grandes).....	64
4.3.5. Diagrama de Tafel	65
5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO CARBETO DE TUNGSTÊNIO	

CIMENTADO EM MEIO AQUOSO	68
5.1. INTRODUÇÃO	68
5.2. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO WC-Co EM MEIO ÁCIDO	70
5.3. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO WC-Co EM MEIO SALINO.....	81
5.4. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO WC-CoCr EM MEIO SALINO	83
5.5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO WC-CrNi EM MEIO SALINO..	86
5.6. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE WC-Co E WC EM MEIO ALCALINO.....	87
5.7. DIAGRAMAS DE POURBAIX	87
5.7.1. Cobalto	88
5.7.2. Níquel.....	90
5.7.3. Cromo	92
6. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO EM MEIO ALCALINO.....	97
6.1. DIAGRAMA DE POURBAIX DO FERRO	103
7. TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO E DA POROSIDADE INTERNA.....	106
7.1. INTRODUÇÃO	106
7.2. MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DE TAFEL.....	107
7.3. MÉTODO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR (RPL)	109
7.4. TÉCNICA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA (DAV)	113
7.4.1. Fundamentos da técnica	113
7.4.2. Exemplos de aplicação	114
8. MATERIAL E MÉTODOS	116
8.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	116
8.2. PREPARO DOS ELETRODOS DE TRABALHO.....	117
8.2.1. Eletrodo cúbico de aço carbono 1020	117
8.2.2. Eletrodos de aço carbono 1020 revestidos	118
8.3. METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS	121
8.3.1. Parâmetros de Ensaio para medidas de Extrapolação de Tafel.....	121
8.3.2. Parâmetros de Ensaio para medidas de RPL.....	121
8.4. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES.....	122
8.4.1. Instrumentos eletroquímicos	122

8.4.1.1. Célula eletroquímica convencional.....	123
8.4.1.2. Célula eletroquímica de eletrodo plano	124
8.4.2. Instrumentos auxiliares	126
9. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	129
9.1. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SUBSTRATO.....	129
9.1.1. Determinação da Solução de Passivação	129
9.1.2. Velocidade de Varredura Ideal.....	131
9.1.3. Voltametrias Cíclicas	133
9.1.4. Condições Iniciais.....	136
9.2. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS REVESTIMENTOS ...	137
9.2.1. Rugosidade Superficial.....	137
9.2.2. Microscopia Ótica (MO)	141
9.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	143
9.3. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA DOS REVESTIMENTOS EM MEIO ALCALINO.....	148
9.3.1. Análise Voltamétrica.....	148
9.3.2. Análise por Potencial de Circuito Aberto.....	157
9.3.3. Análise por Resistência de Polarização Linear (RPL)	159
9.3.4. Análise por Extrapolação de Tafel.....	166
9.3.5. Cálculo das correntes de corrosão	172
10. CONCLUSÕES	176
11. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	179
ANEXOS	180
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	185

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA TÍPICA DE UM REVESTIMENTO OBTIDO POR ASPERSÃO TÉRMICA	9
FIGURA 2. PRINCIPAIS TIPOS DE PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA	11
FIGURA 3. CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA SEGUNDO A GERAÇÃO DE ENERGIA (PAREDES, 1999)	12
FIGURA 4. SEÇÃO TRANSVERSAL DA PISTOLA DE ASPERSÃO DE PÓ POR CHAMA	13
FIGURA 5. SEÇÃO TRANSVERSAL DA PISTOLA DE ASPERSÃO DE ARAME POR CHAMA.....	14
FIGURA 6. SISTEMA DE ASPERSÃO POR ARCO ELÉTRICO	15
FIGURA 7. ENERGIA LIBERADA NA DISSOCIAÇÃO DE GASES INERTES.....	17
FIGURA 8. CORTE ESQUEMÁTICO DE UMA PISTOLA PARA ASPERSÃO TÉRMICA A PLASMA .	18
FIGURA 9. ESQUEMA DA INSTALAÇÃO E DA PISTOLA DO PROCESSO HVOF.	21
FIGURA 10. ESQUEMA DE UMA PISTOLA DE DETONAÇÃO (D-GUN).....	22
FIGURA 11. ESQUEMA PROPOSTO DAS FONTES / ZONAS DE OXIDAÇÃO NO PROCESSO ASP	26
FIGURA 12. DIAGRAMA DE FASES W-C.....	44
FIGURA 13. DIAGRAMA DE FASES W-Co-C.....	46
FIGURA 14. MICROGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO WC-10Co-4Cr OBTIDO POR SUPER D-GUN. AMPLIAÇÃO DE 150X.	49
FIGURA 15. RUGOSIDADE MÉDIA (Ra)	50
FIGURA 16. CURVA CORRENTE VERSUS SOBREPOTENCIAL	60
FIGURA 17. ESQUEMA DE PROCESSO CORROSIVO MOSTRANDO TRANSFERÊNCIA DE CARGA, FORMAÇÃO DE FILME E PROCESSO DE TRANSPORTE	61
FIGURA 18. CURVA DE TAFEL.....	66
FIGURA 19. CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO COBALTO, NÍQUEL E TUNGSTÊNIO PUROS EM SOLUÇÃO DE H_2SO_4 0,01M + Na_2SO_4 0,99 M	71
FIGURA 20. CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO WC COM 6 E 11 % EM MASSA DE COBALTO EM SOLUÇÃO DE H_2SO_4 0,01M + Na_2SO_4 0,99 M	72
FIGURA 21. CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO COBALTO PURO EM MEIO ÁCIDO	73
FIGURA 22. CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO CARBETO DE TUNGSTÊNIO	

PURO EM MEIO ÁCIDO.....	74
FIGURA 23. CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA DE WC-Co EM MEIO ÁCIDO	75
FIGURA 24. CURVAS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO COBALTO PURO (●) E DAS LIGAS: 4W02C (■), 4W15C (▲), 8W002C(◆) E 8W025C (○) EM MEIO ÁCIDO.....	76
FIGURA 25. CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO COBALTO PURO (●) E DAS LIGAS: 4W02C (■), 4W15C (▲), 8W002C (◆) E 8W025C (○) EM MEIO ÁCIDO.....	77
FIGURA 26. CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO Co E DO WC EM SOLUÇÃO AERADA DE H ₂ SO ₄ 1N	79
FIGURA 27. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO OS MECANISMOS DE CORROSÃO DO REVESTIMENTO WC-CoCr EM SOLUÇÃO DE NaCl APÓS POLARIZAÇÃO ANÓDICA A 18 °C .	84
FIGURA 28. DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA Co - H ₂ O A 25 °C	88
FIGURA 29. DIAGRAMA DE POURBAIX MODIFICADO PARA O SISTEMA Co-H ₂ O	89
FIGURA 30. DIAGRAMA DE POURBAIX DO SISTEMA Ni – H ₂ O À 25 °C	90
FIGURA 31. DIAGRAMA DE POURBAIX MODIFICADO DO SISTEMA NÍQUEL – ÁGUA.....	92
FIGURA 32. DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA CROMO – ÁGUA, À 25 °C E EM SOLUÇÕES NÃO CONTENDO ÍONS CLORO (CONSIDERANDO Cr(OH) ₃)	93
FIGURA 33. DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA CROMO – ÁGUA, À 25 °C E EM SOLUÇÕES NÃO CONTENDO ÍONS CLORO (CONSIDERANDO Cr ₂ O ₃)	94
FIGURA 34. DIAGRAMAS DE POURBAIX MODIFICADOS PARA O SISTEMA CROMO – ÁGUA.....	95
FIGURA 35. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DO FERRO EM KOH 1M A: A) 5 mV s ⁻¹ ; B) 10 mV s ⁻¹ ; C) 100 mV s ⁻¹ ; D) 200 mV s ⁻¹	98
FIGURA 36. VOLTAMOGRAMAS DO FERRO EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE KOH: 0,1M; — 1M; - - - 5 M. (A) ELETRODO ESTACIONÁRIO, (B) ROTAÇÃO EM 37 Hz.	100
FIGURA 37. COMPARAÇÃO DOS DADOS VOLTAMÉTRICOS DE VÁRIOS AUTORES. OS PICOS ANÓDICOS E CATÓDICOS SÃO SIMBOLIZADOS NAS METADES SUPERIORES OU INFERIORES DE CADA FAIXA, RESPECTIVAMENTE. AS SETAS APONTANDO PARA CIMA E PARA BAIXO INDICAM PICOS CONJUGADOS CRESCENDO COM O NÚMERO DE CICLOS. OS OUTROS PICOS SÃO DENOTADOS POR LINHAS VERTICAIS CURTAS ONDE OS SEUS COMPRIMENTOS INDICAM AS ORDENS RELATIVAS DE MAGNITUDE DOS PICOS. LINHAS DENSAS CORRESPONDEM A PICOS CONJUGADOS. AS ÁREAS HACHURADAS REPRESENTAM AS VARIAÇÕES DE POTENCIAL. TODOS OS VALORES DE POTENCIAL FORAM RECALCULADOS CONTRA O ELETRODO DE Hg/HgO EM KOH 5M. LINHAS TRACEJADAS VERTICAIS DENOTAM OS POTENCIAIS DE EQUILÍBRIO PARA OS SISTEMAS: A) Fe/Fe(OH) ₂ ; B) Fe(OH) ₂ /Fe ₃ O ₄ .4H ₂ O; C)	

Fe(OH) ₂ /FeOOH.....	101
FIGURA 38. DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL – pH PARA O SISTEMA FERRO – ÁGUA, A 25 °C (CONSIDERANDO COMO SUBSTÂNCIAS SÓLIDAS APENAS Fe, Fe(OH) ₂ E Fe(OH) ₃). 103	
FIGURA 39. DIAGRAMA DE POURBAIX ESQUEMÁTICO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO. POTENCIAL X pH PARA O SISTEMA Fe-H ₂ O, PARA 25 °C, DELIMITANDO OS DOMÍNIOS DE CORROSÃO, IMUNIDADE E PASSIVAÇÃO.	104
FIGURA 40. DADOS DA POLARIZAÇÃO CATÓDICA DO AÇO CARBONO MOSTRANDO O COMPORTAMENTO DE TAFEL À TEMPERATURA AMBIENTE E EM MEIO DE AERADO DE H ₂ SO ₄ 1N.	108
FIGURA 41. FOTO DO ELETRODO CÚBICO DE AÇO CARBONO (ECAC)	118
FIGURA 42. FOTO DE UM ELETRODO DE TRABALHO DE AÇO CARBONO REVESTIDO COM CARBETO DE TUNGSTÊNIO ANTES DAS ANÁLISES ELETROQUÍMICAS	119
FIGURA 43. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS: VOLTALAB 10 CONTROLADO POR SOFTWARE VOLTAMASTER4	122
FIGURA 44. ESQUEMA (A) E FOTO (B) DA CÉLULA ELETROQUÍMICA CONVENCIONAL	124
FIGURA 45. (A) FOTO E (B) VISTA EXPLODIDA DA CÉLULA DE ELETRODO PLANO E DETALHE DO ELETRODO AUXILIAR	125
FIGURA 46. VISÃO GERAL DA BANCADA DE TESTES. DA DIREITA PARA A ESQUERDA: CÉLULA DE ELETRODO PLANO, POTENCIOSTATO E MICROCOMPUTADOR	126
FIGURA 47. VOLTAMETRIA DO ELETRODO DE TRABALHO (ECAC). POTENCIAL DE INÍCIO: - 1300 mV vs. Ag/AgCl. POTENCIAL DE REVERSÃO: - 500 mV vs. Ag/AgCl. SOLUÇÃO: KOH 1M, VV = 10 mV s ⁻¹ , 5 CICLOS.....	130
FIGURA 48. 10º. CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO CARBONO VARRIDAS A DISTINTAS VELOCIDADES DE VARREDURA, NO INTERVALO ENTRE – 1300 mV E – 500 mV, EM SOLUÇÃO DE KOH 1M.	132
FIGURA 49. DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO VERSUS VELOCIDADE DE VARREDURA. ELETRODO CÚBICO DE AÇO CARBONO, SOLUÇÃO DE PASSIVAÇÃO: KOH 1M, 10º. CICLO	132
FIGURA 50. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ELETRODO DE TRABALHO DE AÇO CARBONO (ECAC). AS SETAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQÜENTES. SOLUÇÃO: KOH 1M, VV = 20 mV s ⁻¹	133
FIGURA 51. I _p VERSUS NÚMERO DE CICLOS. ELETRODO DE AÇO CARBONO. SOLUÇÃO: KOH 1M. VV = 20 mV s ⁻¹	135

FIGURA 52. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ELETRODO DE TRABALHO DE AÇO CARBONO. 10º. CICLO. SOLUÇÃO: KOH 1M, VV = 20 mV s ⁻¹	135
FIGURA 53. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DO ECAC OBTIDAS COM TEMPOS DE EQUILÍBRIO DE: 0, 1, 2 E 3 MIN. SOLUÇÃO: KOH 1M, VV = 20 mV s ⁻¹ , 10º. CICLO.	136
FIGURA 54. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO PÓ DE WC SOBRE A RUGOSIDADE MÉDIA DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS	139
FIGURA 55. INFLUÊNCIA DO VALOR DO STAND-OFF SOBRE A RUGOSIDADE MÉDIA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS.....	140
FIGURA 56. MICROSCOPIA ÓTICA DO CORTE TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS (A) WC-Co, (B) WC-CoCr, (C) WC-NiCr – 6,35 cm, (D) WC-NiCr – 7,62 cm e (E) WC-NiCr – 8,89 cm.....	143
FIGURA 57. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CORTE TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS A UMA DISTÂNCIA DE ASPERSÃO = 7,62 cm	144
FIGURA 58. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CORTE TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE WC-CrNi OBTIDOS COM DIFERENTES DISTÂNCIAS DE APLICAÇÃO: (A) 6,35 cm, (B) 7,62 cm E (C) 8,89 cm – AUMENTO (2400 x)	145
FIGURA 59. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO REVESTIMENTO A, 10 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQÜENTES, SOLUÇÃO: KOH 1M, VV = 20 mV s ⁻¹	149
FIGURA 60. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO REVESTIMENTO B, 10 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQÜENTES, SOLUÇÃO: KOH 1M, VV = 20 mV s ⁻¹	150
FIGURA 61. VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O REVESTIMENTO C. DISTÂNCIA DE ASPERSÃO: 6,35 cm, 10 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQÜENTES, SOLUÇÃO: KOH 1M, VV = 20 mV s ⁻¹	151
FIGURA 62. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO REVESTIMENTO D. DISTÂNCIA DE ASPERSÃO: 7,62 CM, 10 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQÜENTES, SOLUÇÃO: KOH 1M, VV = 20 mV s ⁻¹	152
FIGURA 63. DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO PICO ANÓDICO DO REVESTIMENTO D VERSUS NÚMERO DE CICLOS. VOLTAMETRIA EM KOH 1M, VV = 20 mV s ⁻¹	153
FIGURA 64. RELAÇÃO ENTRE A DENSIDADE DE CARGA DO PICO CATÓDICO E A DO PICO ANÓDICO VERSUS NÚMERO DE CICLOS. VOLTAMETRIA DO REVESTIMENTO D EM SOLUÇÃO DE KOH 1M, VV = 20 mV s ⁻¹	154

FIGURA 65. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO REVESTIMENTO E. DISTÂNCIA DE ASPERSÃO: 8,89 cm, 10 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQÜENTES, SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	155
FIGURA 66. VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS REVESTIMENTOS A, B E D. 10 ⁰ . CICLOS. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	156
FIGURA 67. VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS REVESTIMENTOS C, D E E. 10 ⁰ . CICLOS. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	156
FIGURA 68. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO VERSUS COMPOSIÇÃO DAS LIGAS DE WC. SOLUÇÃO ELETROLÍTICA: KOH 1M.	157
FIGURA 69. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO VERSUS DISTÂNCIA DE ASPERSÃO. REVESTIMENTO: WC-CrNi. SOLUÇÃO ELETROLÍTICA: KOH 1M.	158
FIGURA 70. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO REVESTIMENTO A (WC-Co). SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$.	160
FIGURA 71. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO REVESTIMENTO B (WC-CoCr). SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$.	161
FIGURA 72. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO REVESTIMENTO C (WC-CrNi – 6,35 cm). SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$.	162
FIGURA 73. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO REVESTIMENTO D (WC-CrNi – 7,62 cm). SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$.	163
FIGURA 74. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO REVESTIMENTO E (WC-CrNi – 8,89 cm). SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$.	164
FIGURA 75. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA MÉDIA DOS REVESTIMENTOS A, B, C, D E E. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$.	165
FIGURA 76. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM ELEVADO SOBREPOTENCIAL DO REVESTIMENTO A. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$.	166
FIGURA 77. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM ELEVADO SOBREPOTENCIAL DO REVESTIMENTO B. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$.	168
FIGURA 78. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM ELEVADO SOBREPOTENCIAL DO REVESTIMENTO C. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$.	169
FIGURA 79. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM ELEVADO SOBREPOTENCIAL DO REVESTIMENTO D. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$.	170
FIGURA 80. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM ELEVADO SOBREPOTENCIAL DO REVESTIMENTO E. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$.	171

FIGURA 81. VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO COM A COMPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS. SOLUÇÃO: KOH 1M.	173
FIGURA 82. VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO COM A DISTÂNCIA DE APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO WC-NiCr. SOLUÇÃO: KOH 1M.	174
FIGURA 83. ESQUEMA PARA CÁLCULO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR	182
FIGURA 84. ESQUEMA PARA CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE TAFEL	183

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. TEMPERATURA DAS FONTES DE CALOR	13
TABELA 2. PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DOS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA....	34
TABELA 3. CLASSE DE RUGOSIDADE	52
TABELA 4. TABELA DE COMPRIMENTO DA AMOSTRAGEM (CUT OFF)	53
TABELA 5. PARÂMETROS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA DE LIGAS DE Co(W,C) EM MEIO DE H ₂ SO ₄ 1N.....	77
TABELA 6. RESISTÊNCIA À CORROSÃO ESPERADA DOS REVESTIMENTOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO CIMENTADOS	119
TABELA 7. ELETRODOS DE TRABALHO UTILIZADOS NA CÉLULA DE ELETRODO PLANO.....	120
TABELA 8. DADOS DO ENSAIO DE RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO A.....	138
TABELA 9. DADOS DO ENSAIO DE RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO B.....	138
TABELA 10. DADOS DO ENSAIO DE RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO D	138
TABELA 11. DADOS DO ENSAIO DE RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO C (STAND-OFF = 6,35 cm).....	139
TABELA 12. DADOS DO ENSAIO DE RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO E (STAND-OFF = 8,89 cm).....	139
TABELA 13. RUGOSIDADE DOS REVESTIMENTOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO.....	140
TABELA 14. ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS	143
TABELA 15. COMPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO WC-Co (%WT)	146
TABELA 16. COMPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO WC-CoCr (%WT)	147
TABELA 17. COMPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO WC-CrNi - 6,35 cm (%WT)	147
TABELA 18. COMPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO WC-CrNi - 7,62 cm (%WT)	147
TABELA 19. COMPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO WC-CrNi - 8,89 cm (%WT)	148
TABELA 20. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) DOS REVESTIMENTOS DE WC.....	159
TABELA 21. RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO REVESTIMENTO A.	160
TABELA 22. RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO REVESTIMENTO B.	161
TABELA 23. RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO REVESTIMENTO C.	162
TABELA 24. RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO REVESTIMENTO D.	163

TABELA 25. RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO REVESTIMENTO E.	164
TABELA 26. RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO MÉDIA	165
TABELA 27. COEFICIENTES DE TAFEL OBTIDOS PARA O REVESTIMENTO A	167
TABELA 28. COEFICIENTES DE TAFEL OBTIDOS PARA O REVESTIMENTO B	168
TABELA 29. COEFICIENTES DE TAFEL OBTIDOS PARA O REVESTIMENTO C	169
TABELA 30. COEFICIENTES DE TAFEL OBTIDOS PARA O REVESTIMENTO D	170
TABELA 31. COEFICIENTES DE TAFEL OBTIDOS PARA O REVESTIMENTO E	171
TABELA 32. COEFICIENTES DE TAFEL ANÓDICOS E CATÓDICOS	172
TABELA 33. CORRENTE DE CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS DE WC	172

LISTA DE SIGLAS

<i>API</i>	- American Petroleum Institute
<i>ARN</i>	- Amperometria de resistência nula
<i>ASP</i>	- Arc Spray Process
<i>ASTM</i>	- American Society for Testing and Materials
<i>DAV</i>	- Dissolução Anódica Voltamétrica
<i>D-Gun</i>	- Detonation Gun
<i>ECAC</i>	- Eletrodo cúbico de aço carbono
<i>ECS</i>	- Eletrodo de Calomelano Saturado
<i>ENH</i>	- Eletrodo Normal de Hidrogênio
<i>EA</i>	- Eletrodo auxiliar
<i>ER</i>	- Eletrodo de referência
<i>ET</i>	- Eletrodo de trabalho
<i>EW</i>	- Peso equivalente
<i>FS</i>	- Flame Spray
<i>HV</i>	- Dureza Vicker
<i>HVOF</i>	- High Velocity Oxi-Fuel
<i>LACTEC</i>	- Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
<i>LESC</i>	- Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão
<i>MEV</i>	- Microscopia eletrônica de varredura
<i>MO</i>	- Microscopia ótica
<i>OCP</i>	- Potencial de circuito aberto
<i>P.A .</i>	- Pureza analítica
<i>RPL</i>	- Resistência de polarização linear
<i>TC</i>	- Taxa de corrosão
<i>TE</i>	- Tempo de espera
<i>TECPAR</i>	- Instituto de Tecnologia do Paraná
<i>VV</i>	- Velocidade de varredura, mV.s ⁻¹

LISTA DE SÍMBOLOS

$[\]$	- Concentração molar de uma espécie química
a	- Coeficiente de transferência de carga
b_a	- Coeficiente de Tafel anódico
b_c	- Coeficiente de Tafel catódico
DG	- Energia livre de Gibbs
DG^0	- Energia livre de Gibbs padrão
DG^0_{max}	- Energia livre de Gibbs padrão máxima
DH	- Entalpia
DS	- Entropia
h	- Sobrepotencial
h_{ativ}	- Polarização por ativação
h_{conc}	- Polarização por concentração
q	- Porosidade do revestimento
r	- Densidade
0API	- Medida de densidade da carga
0C	- Unidade de temperatura, Celsius
Ag	- Prata
$AgCl$	- Cloreto de prata
a	- Inclinação de Tafel anódica
b	- Inclinação de Tafel catódica
B	- Coeficiente de Stern-Geary
Co^*	- Concentração da espécie O no seio da solução
Cr^*	- Concentração da espécie R no seio da solução
C	- Carbono
Co	- Cobalto
CO	- Monóxido de carbono
CO_2	- Dióxido de carbono
Cr	- Cromo
E	- Potencial
$E^{0'}$	- Potencial formal
E^0	- Potencial padrão
E_0	- Potencial em que a densidade de corrente é igual a zero
E_{eq}	- Potencial de equilíbrio
E_p	- Potencial de pico

e^-	- Elétron
F	- Constante de Faraday, $\approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
Fe	- Ferro
$Fe(OH)_2$	- Hidróxido férrico
$Fe(OH)_3$	- Hidróxido ferroso
Fe_2O_3	- Hematita
Fe_3O_4	- Magnetita
H^+	- Hidrogênio iônico
H_2O	- Água
H_2SO_4	- Ácido sulfúrico
HCl	- Ácido clorídrico
i	- Densidade de corrente
i_0	- Densidade de corrente de troca
i_a	- Densidade de corrente anódica
i_c	- Densidade de corrente catódica
i_L	- Densidade de corrente limite
$i_{L,a}$	- Densidade de corrente limite anódica
$i_{L,c}$	- Densidade de corrente limite catódica
i_{corr}	- Densidade de corrente de corrosão
i_{apl}	- Densidade de corrente aplicada
i_p	- Densidade de corrente de pico
I	- Corrente
K_{eq}	- Constante de equilíbrio
KCl	- Cloreto de potássio
KOH	- Hidróxido de potássio
M	- Co, Ni, Cr, Co-Cr etc.
Mo	- Molibdênio
n	- Número de elétrons
N_2	- Gás nitrogênio
$NaCl$	- Cloreto de sódio
$NaOH$	- Hidróxido de sódio
Na_2SO_4	- Sulfato de sódio
Ni	- Níquel
O	- Oxigênio
OH^-	- Íon hidroxila
pH	- Potencial hidrogeniônico
Pt	- Platina
q_{pass}^0	- Densidade de carga no processo de dissolução-passivação do substrato

isento de revestimento, densidade de carga padrão

q_{pass}	- Densidade de carga no processo de dissolução-passivação do substrato revestido
R	- Constante dos gases
R_a	- Rugosidade média
R_a	- Resistência de polarização aparente
R_{ct}	- Resistência de transferência de carga
$R_{máx}$	- Rugosidade máxima
R_q	- Desvio médio quadrático
R_p	- Resistência de polarização
R_t	- Profundidade total da rugosidade
R_p	- Resistência de polarização
R_s	- Resistência da solução
W	- Tungstênio
WC	- Carbetto de tungstênio
W_2C	- Carbetto de di-tungstênio
WO_3	- Óxido de tungstênio
y_i	- Ordenada de afastamento

RESUMO

Na indústria do petróleo muitos componentes, tais como selos mecânicos, válvulas, “linings”, tubulações, entre outros, estão submetidos a intensos processos de desgaste superficial. Isto ocorre devido à presença de areia nas principais soluções de processo. Para aumentar o tempo de vida destes componentes, os revestimentos de carbetos de tungstênio cimentados têm sido utilizados devido às suas excelentes propriedades de resistência ao desgaste. O problema é que estes componentes, na maioria dos casos, estão inseridos em ambientes quimicamente agressivos. Nestes casos, a corrosão pode ser o principal fator de degradação da superfície e acelerar significativamente o processo de desgaste. Na maioria das ligas de carbetos de tungstênio, o cobalto tem sido usado como fase metálica devido às suas características de adesão e propriedades mecânicas adequadas. Cobalto, entretanto, tem baixa resistência à corrosão. O cromo e o níquel são elementos normalmente adicionados a estas ligas para melhorar a resistência à corrosão. Propõe-se a utilização de algumas técnicas eletroquímicas para determinar o comportamento corrosivo de revestimentos a base de carbetos de tungstênio. Os dados obtidos forneceram subsídios para determinar a influência dos diferentes metais ligantes e das distâncias de aplicação nas características protetoras e de estabilidade dos revestimentos. Como resultado, podem-se escolher, por exemplo, o melhor metal ligante ou conjunto de metais para determinado meio, assim como a melhor distância de aspersão. Resultados de ensaios laboratoriais indicaram a viabilidade da utilização das técnicas propostas. Os metais ligantes estudados neste trabalho foram o cobalto, o níquel e o cromo. Todos os revestimentos estudados foram aplicados por detonação (D-Gun).

Palavras-chave: Revestimentos, Carbetos de tungstênio cimentado, Técnicas eletroquímicas, Aspersão térmica, D-Gun.

ABSTRACT

In the petroleum industry many components, such as mechanical seals, valves, linings, pipelines and others are submitted to severe wear and erosion processes. This situation takes place due to the presence of sand in the process solution. Increases in the compounds life are achieved by coating the compounds surfaces with cemented tungsten carbide. Tungsten carbide has excellent properties of resistance against superficial degradation. However, in the majority of applications these coated compounds are subjected to wear processes in chemically aggressive environments. In these cases, corrosion can be the principal cause of superficial damage and accelerates the wear process. In many tungsten carbide alloys, cobalt has been used as the tough metal binder phase, due to adhesion characteristics and adequate mechanical properties. However, cobalt has low corrosion resistance. Chromium and nickel are alloying elements used to improve corrosion resistance of carbide coatings. Thus, electrochemical techniques to determine the corrosive behavior of the cemented tungsten carbide coatings are proposed. The obtained data can be used to determine the influence of the different metal binder and the application distance in the protective behavior of the coatings. How result, it can be chosen the best metal or alloy matrix to the medium and the best application distance. Laboratory results showed that the proposed electrochemical techniques could be used for evaluation of the corrosive behaviour of these coatings. In this work cobalt, nickel and chromium as binder are studied. All the used samples are obtained by Detonation Gun technique

Keywords: Coatings, Cemented tungsten carbide, Electrochemical techniques, Spray Process, Detonation Gun.

CAPÍTULO 1

- INTRODUÇÃO -

“Quem não duvida de si mesmo, é indigno, porque confia
cegamente na sua capacidade e peca por
orgulho. Bendito seja todo aquele que passa por
momentos de indecisão.”

Paulo Coelho

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

Nas indústrias petroquímicas, um dos principais problemas é o comportamento dos materiais em ambientes agressivos. Isto ocorre principalmente devido à presença de sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono e areia nas correntes de processo, que contribuem para um aumento da corrosão, erosão e desgaste superficial das peças e de componentes (SCRIVANI et al., 2001).

Na indústria de petróleo, as brocas utilizadas na perfuração dos poços estão submetidas a grandes esforços de erosão em ambientes altamente corrosivos. Os custos envolvidos tanto na operação quanto na substituição das brocas danificadas são elevados, o que leva à necessidade de se desenvolver novos materiais resistentes à erosão e à corrosão. Tais materiais poderiam ser utilizados como revestimento do corpo da broca para proteger as áreas mais expostas (REYES e NEVILLE, 2003). Assim, a demanda por materiais altamente resistentes à corrosão deve aumentar à medida que vão sendo desenvolvidas novas tecnologias de perfuração. A maior dificuldade em relação ao uso de materiais resistentes à corrosão tem sido a falta de conhecimento sobre os problemas de desgaste destes materiais (COOPER, et al., 1992).

Problemas de desgaste e corrosão também são encontrados em válvulas, do tipo gaveta, utilizadas em plantas “offshore”. Estas válvulas são usadas, principalmente, para controlar o fluxo de óleo e areia nas tubulações imersas em mar. Além do alto custo inicial desta válvula, o custo de falha é excepcionalmente alto, sem contar a dificuldade em se realizar trabalhos de manutenção em mar. Por estes motivos, estas válvulas devem apresentar grande confiabilidade estando livres de manutenção. Além disso, à medida que os poços de petróleo vão sendo explorados, quantidades maiores de areia

são produzidas, juntamente com o óleo e o gás. Desta forma, para aumentar o tempo de vida das válvulas do tipo gaveta, tem-se procurado revestir as suas superfícies com revestimentos duros capazes de resistir simultaneamente ao desgaste e à corrosão (WOOD et al., 1997).

Diante disto, encontrar materiais que resistam simultaneamente a todos os processos de degradação superficial é o grande desafio destas indústrias (SCRIVANI et al., 2001). Novos revestimentos e equipamentos de deposição têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão, abrasão, erosão adesão ou qualquer combinação destes e, ainda, diminuir os custos (SCRIVANI et al, 2001; KNAPP e NITTA, 1997).

Materiais duros utilizados como revestimentos reduzem o problema do ponto de vista de erosão e desgaste. É por este motivo que os revestimentos baseados em carbetos de tungstênio têm sido adotados nas especificações das principais indústrias petroquímicas (SCRIVANI et al., 2001). Além disso, tais revestimentos estão sendo considerados como viáveis substitutos ao cromo duro em aplicações que envolvem abrasão e erosão devido às restrições ambientais (MURTHY et al., 2001).

Na especificação dos materiais duros, a resistência à corrosão, normalmente, não é considerada. Entretanto, esta propriedade é importante nos casos em que estes materiais são utilizados em selos mecânicos, em válvulas usadas em água do mar, em válvulas de controle do fluxo de salmoura durante perfuração de poços de petróleo, entre outros. Diante disto, informações sobre o comportamento corrosivo dos materiais duros são de extrema importância (TOMLINSON e LINZELL, 1988).

Por estes motivos, propõe-se neste trabalho uma metodologia para avaliação do comportamento corrosivo de revestimentos de carbetos de tungstênio cimentados obtidos pelo processo de detonação.

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Motivada pelos fatores apresentados no item anterior, a pesquisa aqui apresentada tem como principal objetivo verificar a viabilidade da utilização de algumas técnicas eletroquímicas para determinar o comportamento corrosivo de revestimentos a base de carbetos de tungstênio, sendo que os metais ligantes estudados foram o cobalto, o níquel e o cromo. Os dados obtidos fornecerão subsídios para determinar a influência dos diferentes metais utilizados como ligante e da distância de aplicação nas características protetoras e de estabilidade dos revestimentos.

A primeira parte do trabalho que consistiu na escolha e aplicação dos revestimentos foi realizada na empresa Praxair. As análises eletroquímicas foram realizadas no LESC, utilizando soluções fortemente alcalinas de hidróxido de potássio como meio corrosivo. A preparação dos embutimentos foi feita no TECPAR e as análises de microscopia ótica e eletrônica de varredura foram realizadas no LACTEC.

Futuramente pretende-se testar outros meios corrosivos mais próximos dos encontrados em plantas petroquímicas e indústrias de petróleo.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Daqui para frente, a dissertação está estruturada da seguinte maneira:

Capítulo 2 – “Aspersão Térmica”

Este capítulo apresenta uma breve descrição das técnicas de aspersão térmica comumente utilizadas na produção de revestimentos protetores. Além disso, apresenta algumas vantagens dos processos de aspersão térmica e as características típicas dos revestimentos obtidos. São abordados, ainda, alguns parâmetros de processo importantes na determinação das propriedades finais dos revestimentos e, por último, os

principais tipos de defeitos encontrados.

Capítulo 3 – “Revestimentos de carbetos de tungstênio”

São tratados as principais ligas de carbetos de tungstênio existentes e os seus usos mais freqüentes, as propriedades do carbetos de tungstênio, as características e microestruturas dos revestimentos obtidos por aspersão térmica e os processos de aspersão utilizados na produção destes revestimentos.

Capítulo 4 – “Fundamentos da corrosão em meio aquoso”

Neste capítulo são introduzidos alguns termos e conceitos fundamentais dos princípios termodinâmicos e cinéticos aplicáveis à corrosão em meio aquoso.

Capítulo 5 – “Comportamento eletroquímico do carbetos de tungstênio em meio aquoso”

São apresentados alguns trabalhos sobre o comportamento eletroquímico do carbetos de tungstênio ou de revestimentos baseados em carbetos de tungstênio em meios aquosos através de técnicas eletroquímicas. Estes trabalhos fornecerão alguns subsídios para a interpretação dos resultados desta dissertação. Este capítulo também apresenta os diagramas de Pourbaix dos principais metais utilizados como ligantes.

Capítulo 6 – “Comportamento eletroquímico do ferro em meio alcalino”

Este capítulo traz alguns trabalhos sobre o comportamento eletroquímico do ferro em soluções aquosas de KOH. Os dados apresentados neste capítulo fornecerão subsídios para a interpretação das curvas de polarização do aço carbono em distintos meios. O capítulo também mostra o diagrama de Pourbaix do ferro.

Capítulo 7 – “Técnicas de determinação da taxa de corrosão e da porosidade interna”

Este capítulo descreve duas técnicas de polarização eletroquímica utilizadas na

determinação da taxa de corrosão dos materiais e uma técnica eletroquímica para determinação da porosidade passante.

Capítulo 8 – “Materiais e métodos”

Neste capítulo é descrita a metodologia experimental utilizada na pesquisa, assim como os reagentes, os materiais e os equipamentos usados.

Capítulo 9 – “Resultados e discussão”

São apresentados os resultados das medidas eletroquímicas e a discussão é realizada com base nas informações constantes nos capítulos anteriores.

Capítulo 10 – “Conclusões”

Neste capítulo estão citadas as principais conclusões obtidas através deste trabalho.

Capítulo 11 – “Sugestões”

Finalmente, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

- ASPERSÃO TÉRMICA -

“As coisas simples são as mais extraordinárias e
só os sábios conseguem vê-las”

Paulo Coelho

2. ASPERSÃO TÉRMICA

2.1. INTRODUÇÃO

A aspersão térmica de materiais com propriedades específicas tem como objetivos principais aumentar a resistência à corrosão e diminuir as taxas de desgaste e erosão de peças e componentes estruturais. Além disto, a aspersão térmica também tem sido utilizada para revestir peças que necessitam de isolamento térmico e elétrico ou compatibilidade biológica (PAREDES, 1999). Desta forma, os revestimentos obtidos por aspersão térmica são encontrados em uma grande variedade de aplicações industriais para proteção de superfícies ou recuperação de peças manufaturadas (ASHARY e TUCKER, 1991).

A maior vantagem dos processos de aspersão é a diversidade de aplicações, pois a seleção de materiais é quase ilimitada (MARANHO, 1992). Qualquer material que não sofra decomposição quando fundido pode ser depositado por aspersão térmica. Isto inclui a maioria dos metais e suas ligas, óxidos, materiais cerâmicos, cermets, carbonatos, boretos e hidretos (PAREDES, 1999).

O rápido desenvolvimento das tecnologias de aspersão térmica tem ocorrido devido, entre outros, aos seguintes fatores:

- Necessidade de elevar o desempenho dos sistemas mecânicos em uso, onde se tem aumentado as pressões e temperaturas de trabalho;
- Necessidade de aumentar a vida útil de partes e peças, ante o elevado custo dos componentes de reposição;
- Possibilidade de recuperar peças com igual ou mais vida que as novas.

A aspersão térmica envolve a projeção de partículas finamente atomizadas,

fundidas ou semifundidas, de encontro a uma superfície previamente preparada (substrato). Nestas condições, as partículas chocam-se contra o substrato, achatam-se e aderem-se ao mesmo e, na sequência, às partículas já existentes, originando camadas com uma estrutura típica, diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Estas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas, em direção paralela ao substrato, com uma estrutura lamelar altamente orientada. As dimensões típicas das lamelas estão entre 1 e 5 μm de espessura e 50 e 100 μm de diâmetro (PAREDES, 1999).

A Figura 1 apresenta as características típicas dos revestimentos obtidos por aspersão térmica. Entre estas características destacam-se a estrutura lamelar, a presença de inclusões de óxidos, os vazios e a porosidade.

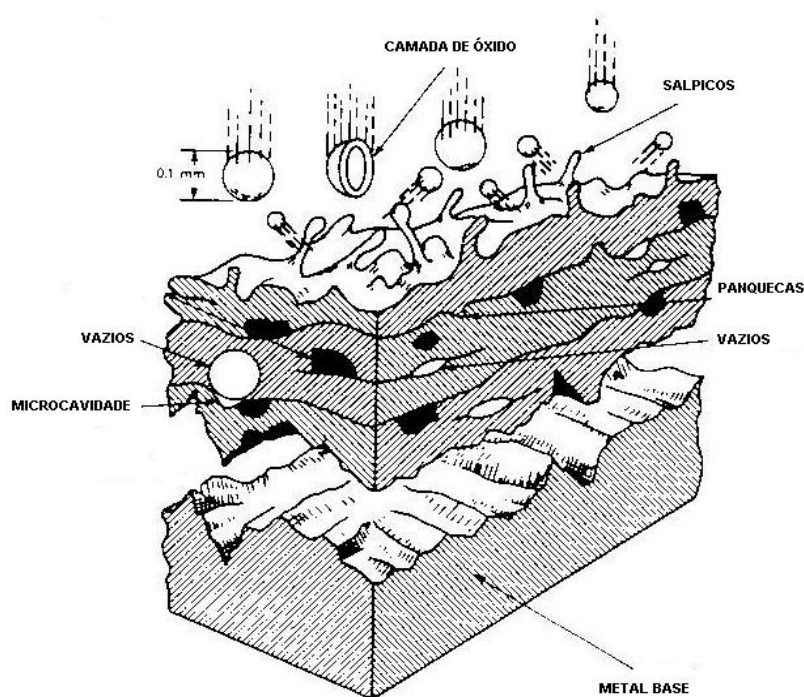


FIGURA 1. ESTRUTURA TÍPICA DE UM REVESTIMENTO OBTIDO POR ASPERSÃO TÉRMICA (KREPSKI, 1993)

Os poros formam-se durante a sobreposição das lamelas, enquanto que os óxidos são provenientes da interação química entre as partículas e os gases usados na

pulverização. Como pode-ser perceber, a aspersão transforma as propriedades originais do material a ser depositado, de tal forma que as camadas depositadas são bastante diferentes do material de origem (MARANHO, 1992).

A Figura 1 também mostra a importância do perfil da superfície do substrato, pois a qualidade do revestimento depende da adesão da camada depositada ao substrato e, também, da coesão entre as partículas do revestimento (KREPSKI, 1993).

2.2. PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA

Os principais processos de aspersão térmica utilizados para aplicar revestimentos protetores estão listados abaixo (KREPSKI, 1993 e ASHARY e TUCKER, 1991) e podem ser visualizados na Figura 2:

- Processo a chama (Flame Spray – FS)
- Processo por arco elétrico (Arc Spray Process – ASP)
- Processo a plasma (Plasma – PS)
- Processo a chama de alta velocidade (High Velocity Oxi-Fuel – HVOF)
- Processo por detonação (Detonation Gun – D-Gun)

O processo de detonação embora seja diferente dos demais tipos de processos de aspersão é considerado como um processo de aspersão térmica devido à estrutura metalográfica dos revestimentos resultantes.

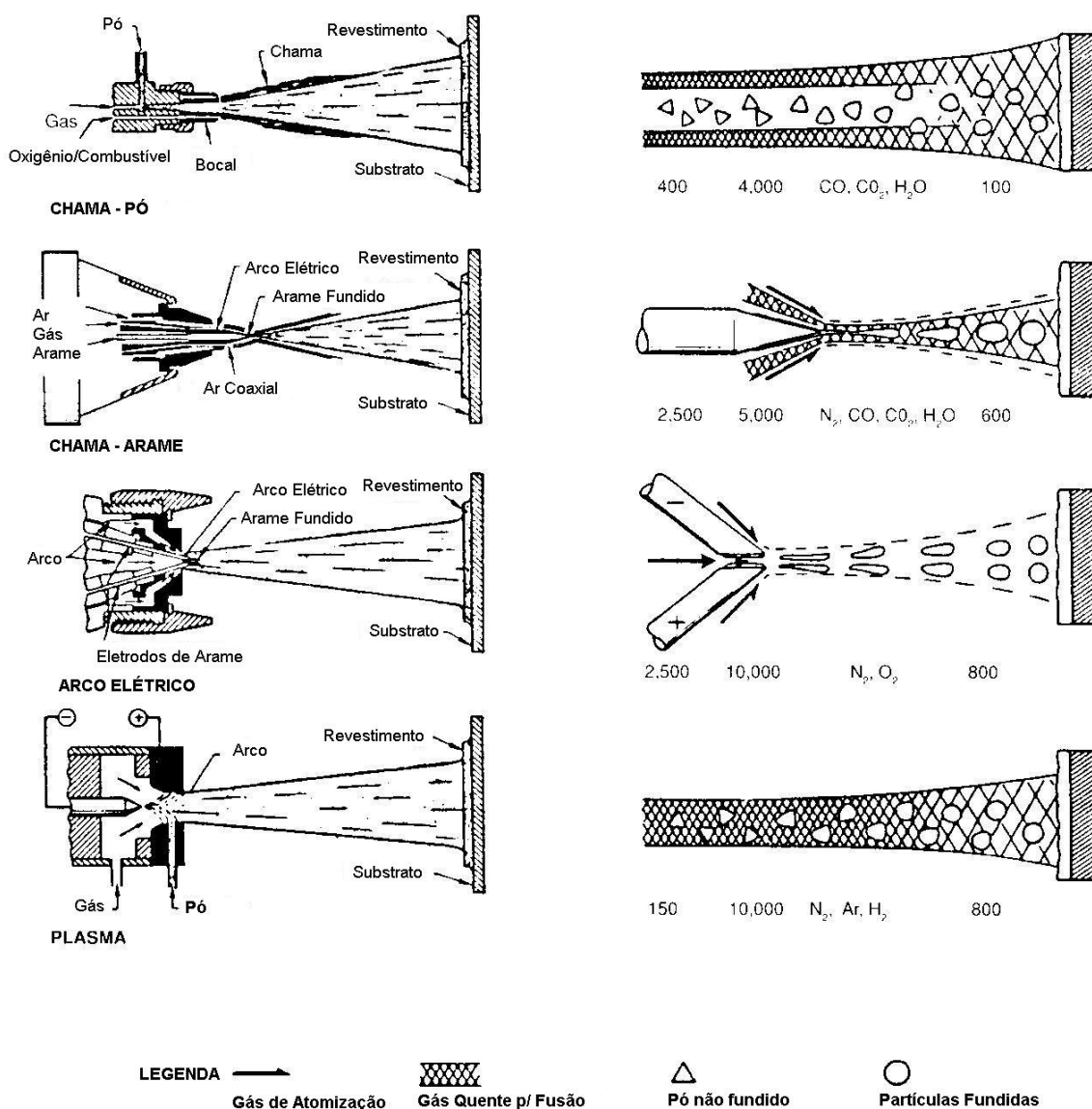


FIGURA 2. PRINCIPAIS TIPOS DE PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA
(KREPSKI, 1993)

Os processos e os equipamentos usados comercialmente podem ser classificados em função da forma de geração de energia, ou seja: combustão ou energia elétrica, conforme ilustrado na Figura 3.

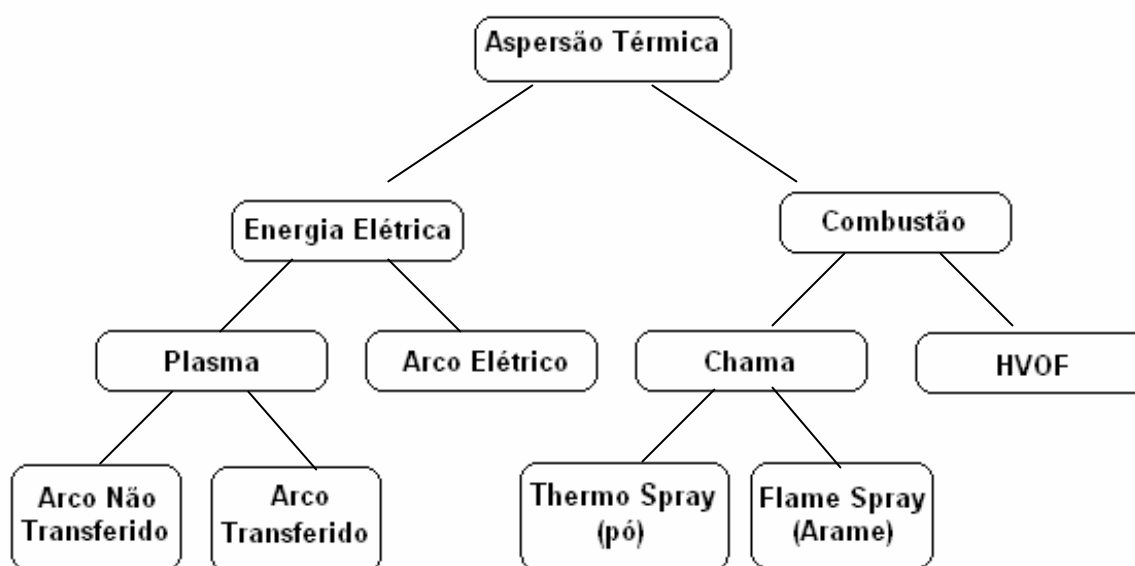


FIGURA 3. CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA SEGUNDO A GERAÇÃO DE ENERGIA (PAREDES, 1999)

O processo de detonação, normalmente, está classificado em separado, mas poderia ser colocado junto aos processos à chama de gás, pois também emprega a combustão de uma mistura de gases, porém de uma forma explosiva (PAREDES, 1999).

2.2.1. Processo de Aspersão Térmica a Chama

Neste processo, o material de revestimento pode ser usado na forma de arame ou pó e pode ser metálico, cerâmico ou plástico. A única restrição é que o material tenha ponto de fusão menor que a temperatura da chama.

No processo de combustão, o oxigênio pode ser usado associado com vários outros gases. Entre estes estão o acetileno, o propano, o hidrogênio, o gás natural etc. O acetileno (chama oxiacetilênica) é o mais utilizado porque atinge temperaturas mais elevadas, em torno de 3100 °C (MARANHO, 1992, KREPSKI, 1993 e PAREDES, 1999).

A Tabela 1 mostra algumas temperaturas das fontes de calor:

TABELA 1. TEMPERATURA DAS FONTES DE CALOR

FONTE	TEMPERATURA (°C)
Oxigênio / Propano	2.640
Oxigênio / Gás Natural	2.735
Oxigênio / Hidrogênio	2.690
Oxigênio / Acetileno	3.100
Arco Plasma	2.200 a 8.300

Fonte: MARANHO, 1992

Para os casos em que o material do revestimento é alimentado sob a forma de pó (Figura 4), a chama é utilizada tanto para fundir o material quanto para direcioná-lo ao substrato, não necessitando, desta forma, de ar comprimido. Isto fornece baixas velocidades de transferência das partículas e, conseqüentemente, revestimentos de baixa aderência e alta porosidade. Com o objetivo de melhorar o processo, tem-se utilizado ar comprimido para acelerar as partículas fundidas e reduzir a temperatura da periferia da chama (KREPSKI, 1993).

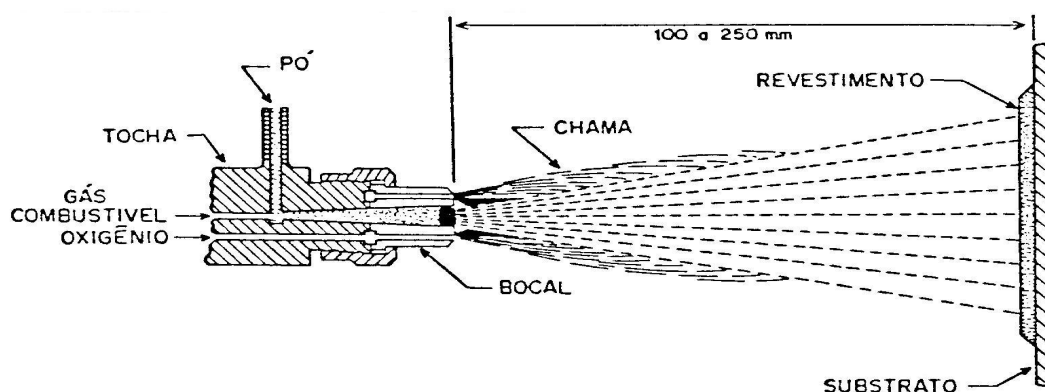


FIGURA 4. SEÇÃO TRANSVERSAL DA PISTOLA DE ASPERSÃO DE PÓ POR CHAMA
(MARANHO, 1992)

Para sistemas com alimentação de arame (Figura 5), a combustão dos gases é utilizada apenas para fundir o material. A atomização do metal fundido e sua aceleração até o substrato são feitas, normalmente, por um jato de ar comprimido. Desta forma, as

velocidades de transferência são maiores e, melhor é a qualidade final do revestimento. A velocidade típica das partículas nestes sistemas é de 210 m/s, aproximadamente o dobro da velocidade das partículas do sistema anterior (KREPSKI, 1993).

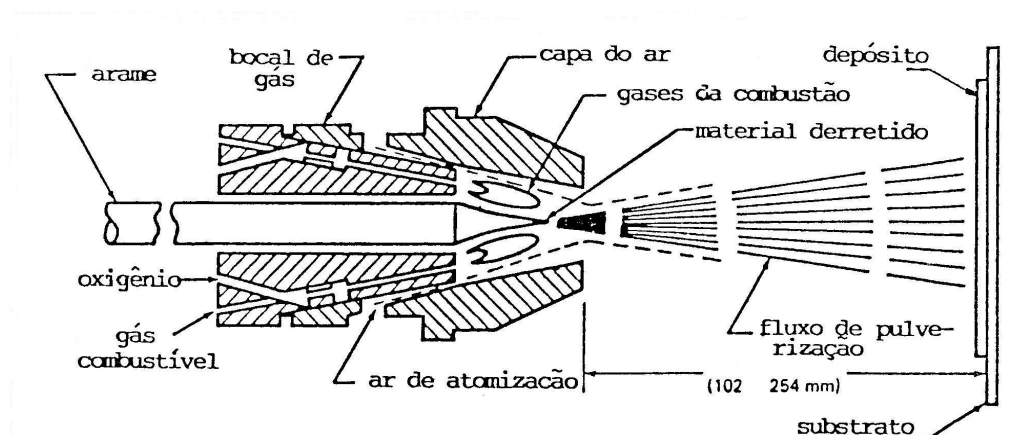


FIGURA 5. SEÇÃO TRANSVERSAL DA PISTOLA DE ASPERSÃO DE ARAME POR CHAMA (MARANHO, 1992)

As principais variáveis que devem ser reguladas no processo a chama são: a pressão e o fluxo de ar comprimido e o fluxo dos gases acetileno e oxigênio. Quando se aumenta a pressão do ar comprimido, as partículas ficam menores e a camada resultante mais fina e com maior teor de óxidos. Já o aumento da vazão ocasiona um resfriamento maior das partículas. A vazão dos gases combustíveis deve ser controlada para evitar a deposição de carbono (chama redutora) ou a oxidação do metal (chama oxidante). Assim sendo, essa vazão deve formar e manter a chama neutra que permite a fusão do material.

Além disso, pode-se variar a distância do bico da pistola ao substrato. O aumento desta distância provoca o resfriamento das partículas, enquanto que a aproximação, o aquecimento do substrato e da camada depositada (MARANHO, 1992 e PAREDES, 1999).

Neste processo, as partículas sofrem oxidação pelo oxigênio contido no ar comprimido, o que prejudica a aderência do revestimento ao substrato. Para minimizar a

oxidação, pode-se utilizar um gás inerte para transferir as partículas (PAREDES, 1999).

2.2.2. Processo de Aspersão por Arco Elétrico

Este processo de aspersão utiliza um arco elétrico como fonte de calor para fundir o arame de deposição.

A Figura 6 mostra um esquema das instalações e da pistola utilizada no processo de aspersão por arco elétrico.

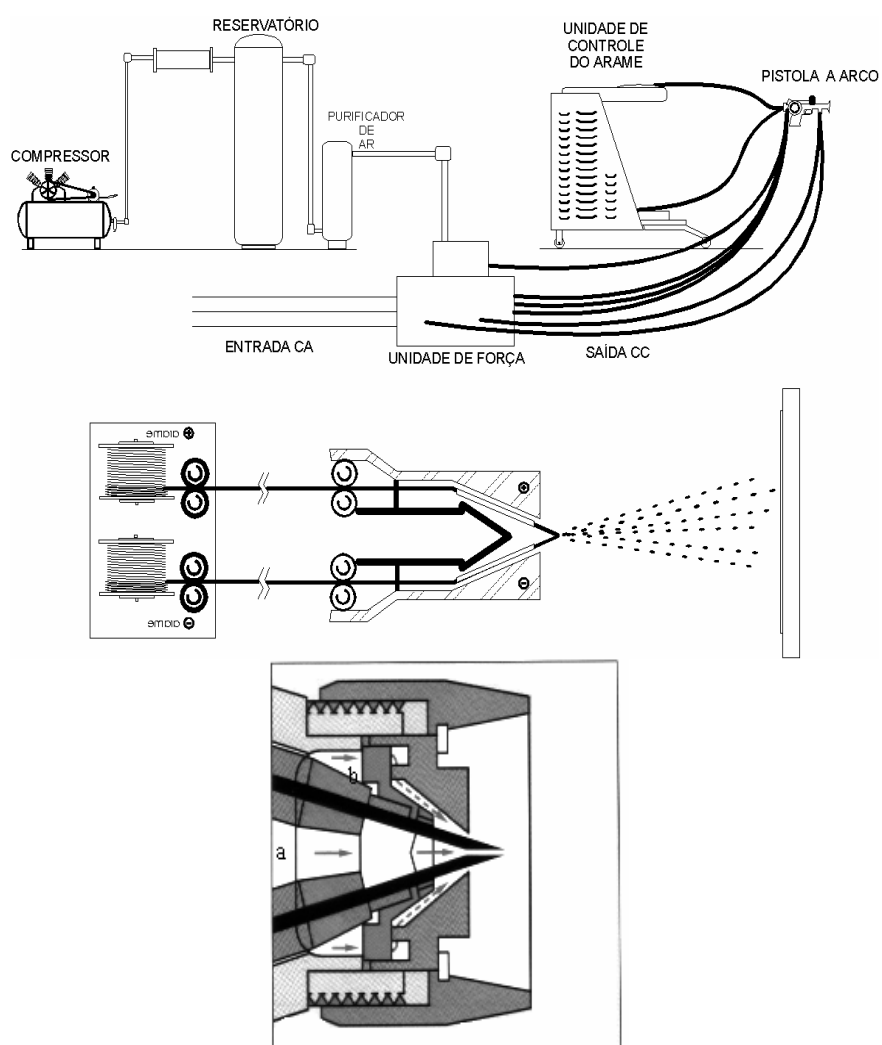


FIGURA 6. SISTEMA DE ASPERSÃO POR ARCO ELÉTRICO
(PAREDES, 1999)

Como pode ser visto na Figura 6, a pistola é constituída, essencialmente, por duas guias laterais e por um bocal pulverizador central.

O material do revestimento é alimentado sob a forma de arame (eletrodos de arame) através das guias até a ponta de contato e o ar comprimido é conduzido pelo bocal pulverizador (MARANHO, 1992).

A diferença de potencial aplicada entre os eletrodos gera um arco, que funde o material. As temperaturas geradas no arco elétrico são da ordem de 4.000 a 6.000 °C. O bocal direciona um forte jato de gás, geralmente ar comprimido, através da zona de arco, atomizando as gotas de metal líquido e projetando-as até o substrato. A velocidade de projeção das partículas atinge até 250 m/s (KREPSKI, 1993 e PAREDES, 1999).

As pistolas mais modernas são de bico fechado e têm uma alimentação secundária de ar comprimido, cuja aerodinâmica impede que as partículas se aglomerem no trajeto até o substrato (PAREDES, 1999).

Este processo possui eficiência energética e taxa de deposição bastante elevadas. BERNECKI (1991) indica taxas de deposição por arco elétrico de 13,5 kg/h, comparado a 1,8 a 9 kg/h para deposição de pós por chama e 5,4 kg/h para deposição de arame por chama.

A taxa de aspersão por arco elétrico é controlada pelas seguintes variáveis de processo: taxa de corrente, suprimento de ar comprimido e taxa de alimentação do arame. A ausência de chama provoca uma redução do aquecimento do substrato, que é desejável em algumas aplicações (KREPSKI, 1993).

2.2.3. Processo de Aspersão a Plasma

Para um melhor entendimento do processo de aspersão a plasma é interessante uma breve explicação da base teórica.

Plasma é o nome dado aos gases submetidos a níveis energéticos superiores ao

do estado gasoso normal. As moléculas gasosas quando aquecidas seguem as leis da física e da termodinâmica clássica. Já o plasma se comporta segundo leis próprias, o que lhe dá o título de quarto estado da matéria.

Quando se eleva o nível energético dos gases di- ou multi-atômicos ocorre a dissociação das moléculas em átomos independentes. Continuando a fornecer energia, ocorre uma elevação do nível energético proporcional ao aumento da temperatura até que ocorre a ionização dos átomos. Isto significa que um ou mais elétrons são separados dos átomos e o gás passa a conduzir eletricidade. Submetendo-se um gás nobre ou mono-atômico ao mesmo processo, a sequência é similar, mas não ocorre a dissociação das moléculas.

A energia absorvida pelos gases durante a dissociação e ionização é liberada quando eles voltam à forma original. Esta energia pode ser utilizada para o aquecimento e fusão dos materiais a serem depositados (MARANHO, 1992 e PAREDES, 1999). A Figura 7 mostra a quantidade de energia liberada por alguns gases.

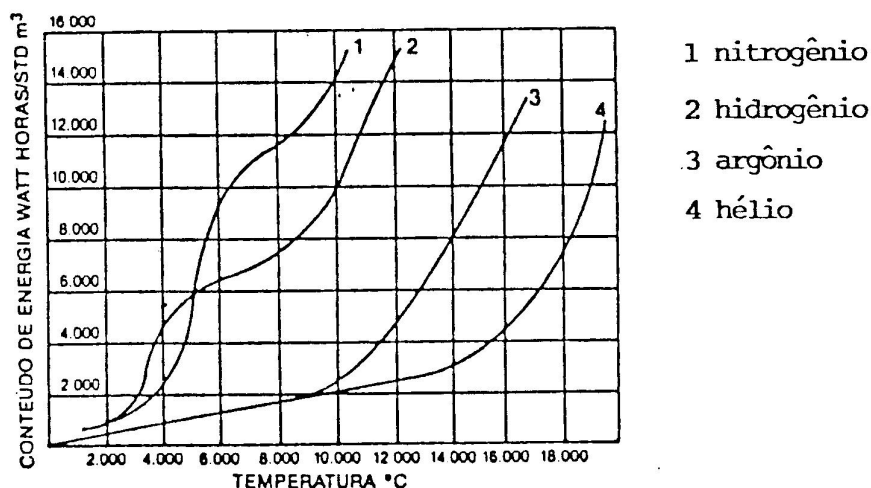


FIGURA 7. ENERGIA LIBERADA NA DISSOCIAÇÃO DE GASES INERTES
(MARANHO, 1992)

Em uma pistola para aspersão a plasma (Figura 8), um gás ou uma mistura de

gases passa através de um arco elétrico anular que se forma entre um eletrodo central de tungstênio (cátodo) e o orifício de um bico de cobre (ânodo). O gás é aquecido nesse arco elétrico e absorve a energia necessária para a dissociação e ionização de suas moléculas, dando origem ao plasma.

Na saída da pistola, as moléculas do gás liberam a energia absorvida durante a formação do plasma e retornam para a forma original, mais estável. Este processo cria uma zona de altíssima temperatura onde é injetado o pó. Este é fundido, superaquecido e pulverizado a altas velocidades.

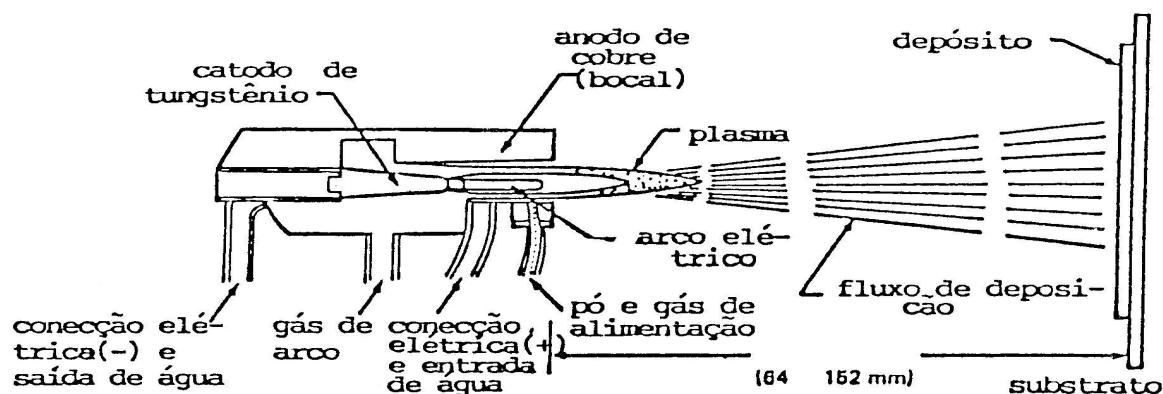


FIGURA 8. CORTE ESQUEMÁTICO DE UMA PISTOLA PARA ASPERSÃO TÉRMICA A PLASMA
(PAREDES, 1999)

A quantidade de energia, a temperatura e a velocidade do jato de plasma são controladas pelo tipo de bico empregado, pela corrente elétrica, pelo balanceamento da mistura de gases e pelo fluxo destes gases (MARANHO, 1992 e PAREDES, 1999).

Comercialmente, utiliza-se nitrogênio ou argônio na formação do plasma e hidrogênio ou hélio para aumentar a entalpia e a velocidade do plasma (KREPSKI, 1993 e PAREDES, 1999).

Este processo fornece temperaturas de até 17.000 °C. A combinação de alta temperatura, rápido aquecimento das partículas e atmosfera inerte permite a aplicação de revestimentos com qualidade para as mais diversas aplicações. A taxa de aspersão padrão é de cerca de 3 kg/h, mas pode-se atingir 25 kg/h com algumas pistolas e para

alguns materiais (KREPSKI, 1993). BERNECKI (1991) cita velocidades de partícula da ordem de 300 m/s para um sistema de 40 kW e 500 m/s para um sistema de 80 kW.

2.2.4. Processo de Aspersão a Chama de Alta Velocidade

O processo de aspersão a chama de alta velocidade (HVOF) é mais moderno que os anteriores e pode utilizar hidrogênio, propileno, propano, acetileno, querosene, entre outros, como combustível (KNIGHT e SMITH, 1992; KREPSKI, 1993). Neste processo, a mistura entre o gás combustível e o oxigênio é injetada, sob pressão, a uma câmara de combustão resfriada a água (KREPSKI, 1993).

Para os casos em que se utiliza pó como material de deposição, a alimentação é feita de forma concêntrica ao bico da pistola e uma corrente de gás nitrogênio é utilizada para transferir o pó. Ainda dentro da pistola, a corrente de pó e nitrogênio passa através de uma câmara quente tipo Venturi onde o material é aquecido e a velocidade da corrente aumentada. Isto faz com que o pó atravesse a chama com elevada velocidade e não se funda. A chama, neste processo, é usada apenas para aquecer o material e, com isto, aumentar a energia cinética das partículas. Desta forma, quando as partículas se chocam com o substrato, elas transferem a energia cinética adquirida, gerando uma grande quantidade de calor (PAREDES, 1999). A Figura 9 apresenta um esquema do sistema HVOF.

A velocidade de projeção das partículas pelo jato de transferência (fluxo de nitrogênio e propagação da chama) tem sido medida na faixa de 1.500 a 2.000 m/s, cerca de cinco vezes a velocidade do som. Por este motivo, o processo é conhecido como processo supersônico. A literatura técnica indica velocidades de partículas na faixa de 550 a 800 m/s (KREPSKI, 1993 e PAREDES, 1999). KNIGHT e SMITH (1992) relatam velocidades de 100 a 500 m/s.

A temperatura da chama é relativamente baixa, entre 2.700 e 3.100 °C, o que faz

difícil a aplicação de materiais cerâmicos e refratários. A temperatura das partículas do pó é uma função do seu tamanho, do ponto de fusão, da condutividade térmica, do tempo de residência na corrente de gás quente e da temperatura da chama (KNIGHT e SMITH, 1992). Neste processo, o tempo de permanência das partículas na chama é baixo e, desta forma, a transferência de calor para partículas grandes pode não ser suficiente. Por este motivo, as partículas de pó devem ser bastante finas e com pouca variação de tamanhos (KREPSKI, 1993).

Este processo origina revestimentos de boa aderência e baixa porosidade, sendo que os poros ficam concentrados entre as partículas maiores e as que se rompem durante o impacto (PAREDES, 1999).

Existem no mercado diversos tipos de sistemas de aspersão à chama de alta velocidade. Os sistemas diferem em termos do modelo do bocal, gás de combustão e alimentação do revestimento. Como exemplo, o sistema Top Gun utiliza acetileno como gás combustível, fornecendo a maior temperatura de chama e permitindo a aspersão de materiais cerâmicos e metais refratários. Já o sistema J-Gun permite o uso de combustível líquido (querosene), fornecendo as maiores pressões de combustão e as maiores velocidades de partículas.

Além destes sistemas, também tem sido testada uma pistola que utiliza arame como material de deposição. Trata-se da pistola FlameStar III High Velocity Combustion Wire Spray – HVCM. Esta pistola pode utilizar diversos materiais, tais como alumínio, ligas de cobre, aços inoxidáveis, ligas de níquel e molibdênio, na forma de arames de 1/8" e 1/16" de diâmetro. Os revestimentos obtidos apresentam baixa porosidade, baixo conteúdo de óxidos, excelentes resistência ao desgaste e resistência à corrosão, entre outros (PAREDES, 1999).

Embora o processo de aspersão a chama de alta velocidade tenha surgido como uma alternativa ao processo de aspersão por detonação, em algumas aplicações este tem substituído o sistema de aspersão por plasma. As vantagens deste processo são:

maior eficiência de deposição, reduzida sensibilidade ao ângulo de aspersão e menor número de variáveis críticas. Além disso, a distância entre a pistola e o substrato é mais flexível e, geralmente, maior que a do plasma. As distâncias variam, normalmente, entre 12 a 25 cm (5 a 10 pol) contra 7 a 13 cm (3 a 5 pol) do sistema por plasma (KREPSKI, 1993).

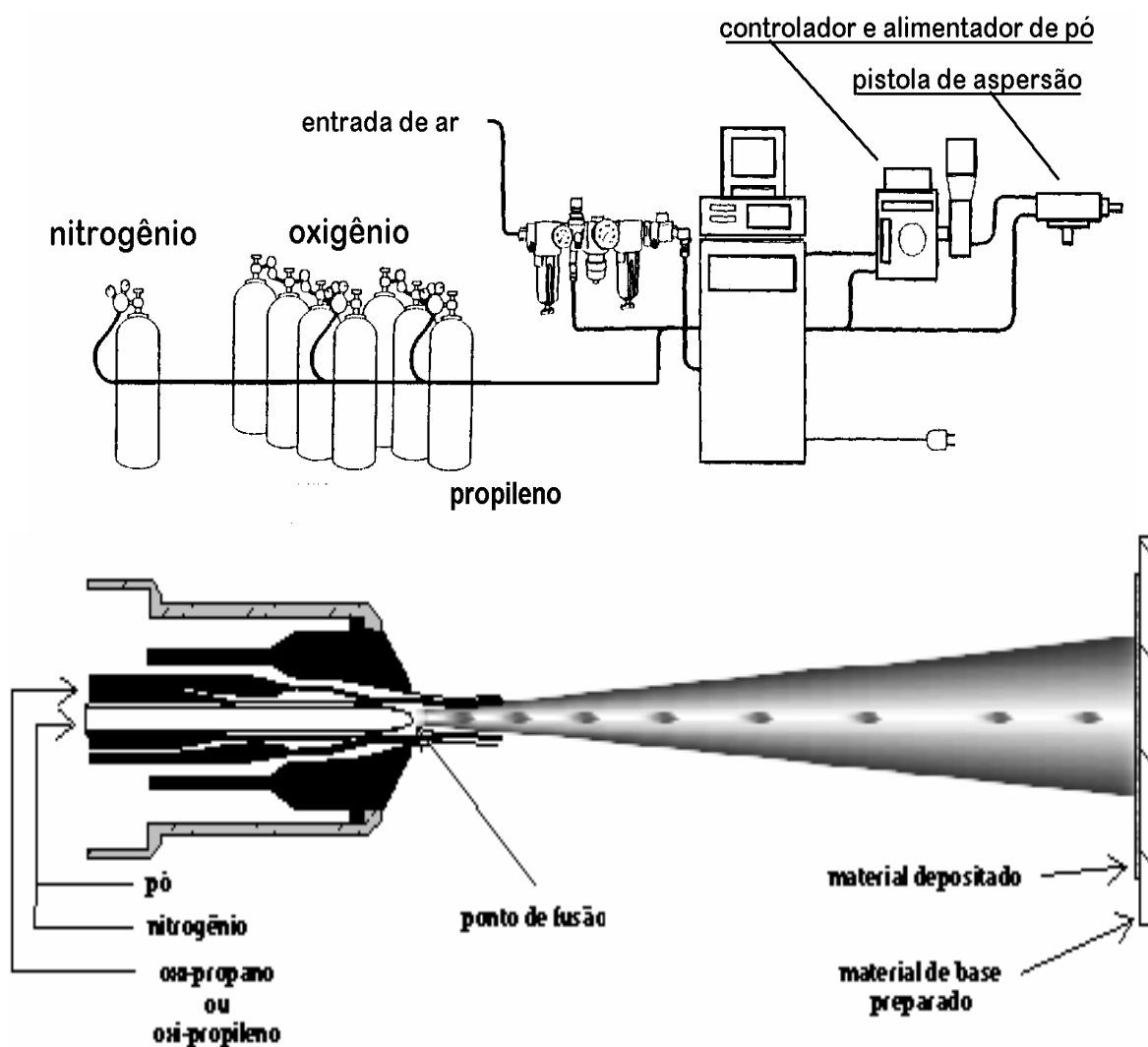


FIGURA 9. ESQUEMA DA INSTALAÇÃO E DA PISTOLA DO PROCESSO HVOF.

2.2.5. Processo de Aspersão por Detonação

MARANHO (1992) classifica o processo de aspersão por detonação como um processo à chama de gás (de combustão). Já PAREDES (1999) o classifica em separado, pois o processo utiliza a explosão e não a combustão de uma mistura de gases.

Neste processo, os revestimentos são obtidos pela deposição de partículas aceleradas, podendo ser metálicas ou cerâmicas, fundidas ou semifundidas (ASHARY e TUCKER, 1991).

A pistola de detonação, Figura 10, é parecida com um pequeno canhão e consiste de um barril alongado onde é injetada a mistura de oxigênio, gás combustível e pó do material de revestimento.

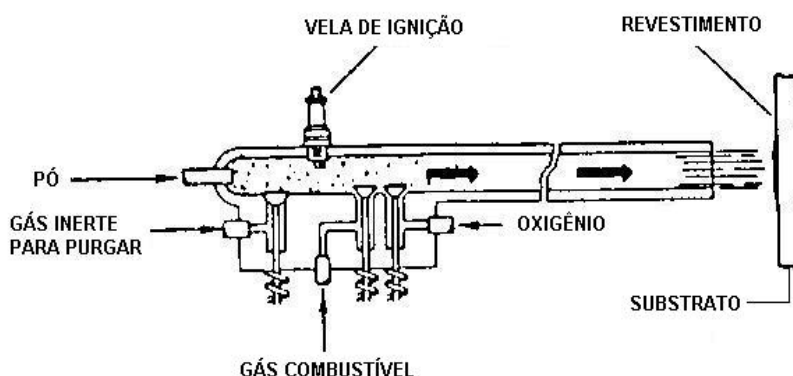


FIGURA 10. ESQUEMA DE UMA PISTOLA DE DETONAÇÃO (D-GUN)
(KREPSKI, 1993)

Uma faísca provoca a combustão dessa mistura. O equipamento detona várias vezes por segundo, provocando o aquecimento do pó a temperaturas muito próximas ou acima do seu ponto de fusão e, simultaneamente, propela o material em alta velocidade contra a superfície a ser revestida (KEMBAIYAN e KESHAVAN, 1995). Segundo MARANHO (1992), as partículas podem atingir velocidades da ordem de 650 a 900 m/s.

KREPSKI (1993) cita velocidades de 750 m/s e PAREDES (1999) de até 760 m/s. Em todos os casos, a velocidade de saída das partículas é mais que o dobro da velocidade do som no ar. Após cada injeção de pó, a câmara de combustão e o barril são purgados com nitrogênio e, um novo ciclo começa (KREPSKI, 1993 e PAREDES, 1999). As múltiplas detonações a cada segundo permitem a deposição das camadas até a espessura desejada, enquanto a peça gira ou passa em frente da pistola (PAREDES, 1999). A frequência de operação é de 4 a 8 ciclos por segundo. Isto fornece uma taxa de aspersão relativamente baixa, entre 0,3 e 0,9 kg/s (KREPSKI, 1993).

Temperaturas da ordem de 3.300 °C são atingidas pela pistola de detonação, enquanto que a temperatura do substrato é mantida em torno de 150 °C por um sistema de refrigeração com dióxido de carbono.

Espessuras de camada entre 0,05 e 0,5 mm são possíveis de serem depositadas (MARANHO, 1992 e PAREDES, 1999).

O equipamento de detonação gera ruídos da ordem de 150 dB, nível capaz de causar danos ao organismo. Por este motivo, as operações devem ser realizadas dentro de uma sala com isolamento acústico, necessitando de uma completa automatização e controle da distância de aspersão (KREPSKI, 1993 e PAREDES, 1999).

A chave deste processo é a altíssima velocidade das partículas que não precisam estar completamente fundidas na saída da pistola (KREPSKI, 1993). Isto porque a elevada energia cinética das partículas, adquirida durante a aceleração das partículas, é convertida durante o impacto em calor. Este calor propicia a produção de ligações mecânicas e metalúrgicas com o substrato e, também, entre as partículas do revestimento (WOOD et al, 1997). Como consequência, a microestrutura e as propriedades físicas e mecânicas, tais como, dureza, tensão residual, força de ligação entre as partículas e entre as partículas e o substrato, estão relacionadas às energias térmicas e cinéticas das partículas no impacto (ASHARY e TUCKER, 1991).

Como exemplo, revestimentos de WC-CoCr obtidos por detonação são mais

densos e têm maior microdureza do que os obtidos por HVOF (MURTHY et al., 2001). Isto decorre da maior velocidade e temperatura das partículas no processo de detonação (MURTHY et al., 2001).

O sistema de detonação denominado D-Gun¹ foi desenvolvido na década de 50 pela Union Carbide. Este sistema foi, posteriormente, melhorado, dando origem ao sistema Super D-Gun (KEMBAIYAN e KESHAVAN, 1995). Este fornece pressões 50% maiores do que do sistema anterior, com o dobro da energia cinética das partículas. Atualmente, o controle da tecnologia destes dois processos pertence a Praxair Surface Technologies (KREPSKI, 1993). O processo D-Gun é largamente usado em várias aplicações industriais (KEMBAIYAN e KESCHAVAN, 1995). Alguns outros sistemas têm sido desenvolvidos para competir com o D-Gun e o Super D-Gun, como é o caso da pistola FARE (KREPSKI, 1993).

2.3. PARÂMETROS DE PROCESSO

As propriedades dos revestimentos não são influenciadas apenas pelas propriedades do pó utilizado, mas também pelo tipo de processo de aspersão e pelos parâmetros de aspersão (ZHAO et al., 2003).

A otimização e o controle dos diversos parâmetros dos processos de aspersão térmica são fundamentais na obtenção de revestimentos de alta qualidade.

2.3.1. Uniformidade Química da Alimentação

A definição da composição química da alimentação nem sempre garante que os revestimentos tenham as propriedades desejadas. Para o caso de alimentação em pó,

¹ Marca da Praxair Surface Technologies

por exemplo, existe uma grande variedade de formas disponíveis comercialmente para cada composição, cada uma produzida através de um determinado processo. Alguns processos produzem pós com composição não muito homogênea e como o tempo de aspersão é muito curto, não há tempo suficiente para homogeneizar o pó e, conseqüentemente, o revestimento final não será homogêneo (KREPSKI, 1993).

Alimentação em forma de arame, normalmente, é mais homogênea. Entretanto, o uso de arames tubulares contendo materiais duros, tais como carbetos, têm sido explorados e os revestimentos produzidos exibem segregação dos componentes da liga (KREPSKI, 1993).

A segregação devido à não homogeneidade da alimentação não é, necessariamente, indesejável. Um exemplo típico são os revestimentos de carbetos cimentados utilizados para aumentar a resistência ao desgaste de peças e componentes. Nestes casos, as partículas duras de carbeto provêm resistência ao desgaste, enquanto a matriz de cobalto, níquel ou níquel-cromo provêm tenacidade (KREPSKI, 1993).

2.3.2. Velocidade das Partículas

Partículas com velocidades maiores tendem a formar revestimentos mais densos e mais aderentes. Baseados neste princípio foram desenvolvidos os processos D-Gun e HVOF. Sistemas de combustão de pó convencionais trabalham com velocidades de partículas menores e, conseqüentemente, originam revestimentos com propriedades piores (baixa força de ligação e alta porosidade).

Mecanicamente, a importância da velocidade está relacionada à conversão da energia cinética em outras formas de energia durante o impacto e ao espalhamento das gotas em panquecas (splats). Revestimentos obtidos por D-Gun podem exibir uma desejável tensão residual compressiva, provavelmente causada pela propagação das ondas de choque compressivas durante o resfriamento. A energia liberada durante o

impacto das partículas pode, também, ajudar a quebrar os filmes de óxidos que se formam sobre o substrato ou sobre a superfície das partículas. Estes filmes dificultam as ligações entre o revestimento e o substrato (KREPSKI, 1993).

2.3.3. Atmosfera

A oxidação das partículas durante a aspersão pode prejudicar a integridade dos revestimentos, principalmente, se ocorrer a formação de filmes de óxidos sobre as gotas (KREPSKI, 1993).

No processo de aspersão térmica podem ser identificadas quatro fontes de formação de óxidos, como mostra a Figura 11.

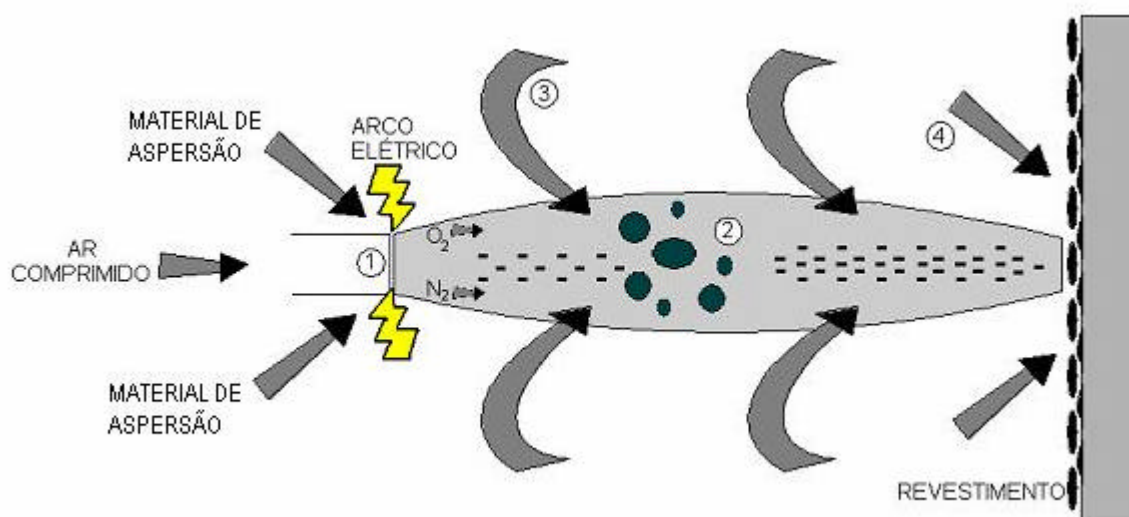


FIGURA 11. ESQUEMA PROPOSTO DAS FONTES / ZONAS DE OXIDAÇÃO NO PROCESSO ASP.

As fontes de oxidação identificadas na Figura 11 são:

1 – Fonte de calor, fonte proposta.

2 – Gás de transporte.

3 – Ar do meio ambiente que envolve a zona de transferência.

4 – Ar do meio ambiente após o deslocamento da pistola (RODRIGUES, 2003).

A fragmentação dos filmes de óxidos prejudica a adesão e coesão e aumenta a porosidade dos revestimentos. Além disso, as regiões entre as panquecas tornam-se mais susceptíveis ao acelerado ataque do ambiente. Como exemplo, podem-se citar alguns revestimentos de carbetos cimentados, onde a fase dura (carbeto) tende a reagir com a atmosfera e se decompor em uma fase menos desejável.

Nestes casos, para diminuir a interação entre as partículas e o gás, têm-se utilizado câmaras de aspersão sob pressão reduzida ou com gás inerte. Além disso, para sistemas a arco elétrico, tem-se usado gás inerte, além do ar comprimido, para atomizar as partículas (KREPSKI, 1993).

No entanto, existem casos em que a reação das partículas com a atmosfera é desejável. É o caso dos revestimentos de molibdênio obtidos por aspersão de arame por combustão (KREPSKI, 1993).

2.3.4. Condições do Substrato

A preparação adequada do substrato é um dos fatores mais importantes em todo o processo de aspersão, pois influencia a aderência dos revestimentos ao substrato e, conseqüentemente, a qualidade dos revestimentos (MARANHO, 1992 e KREPISKI, 1993).

Este processo é constituído das seguintes etapas:

- Limpeza: por processos químicos, térmicos ou mecânicos;
- Rugosidade da Superfície: pelos processos de jateamento abrasivo ou mecânico;
- Pré-aquecimento: por chama externa ou chama da própria pistola de aspersão.

A) Limpeza

Os processos de aspersão térmica requerem substratos limpos, ou seja, isentos de ferrugem, de crostas de óxidos, de graxa, de óleo, de tintas e de umidade. Estas impurezas devem ser retiradas para não afetar a adesão da camada depositada (MARANHO, 1992 e PAREDES, 1999).

A limpeza pode ser realizada por diversos processos. Entre os processos químicos, destaca-se a decapagem ácida; entre os térmicos, tem-se o desengraxamento por vapor, o desengraxamento por jatos de vapor e o cozimento em forno; e, entre os mecânicos destaca-se a abrasão.

Os métodos de abrasão usados podem ser manuais ou mecanizados. Os manuais são efetuados com escovas, martelos e lixas, e os mecanizados com raspadeiras, lixadeiras, politrizes e jateamento (MARANHO, 1992).

No entanto, os padrões de limpeza exigidos pelas técnicas de aspersão térmica só são alcançados através do jateamento abrasivo. Para tanto, partículas abrasivas, tais como granalha de aço, granalha de ferro, óxido de alumínio, entre outros, são projetadas até a superfície a ser limpa.

As classificações do acabamento final das superfícies por jateamento abrasivo são definidas pela norma SIS 055900/67 (PAREDES, 1999):

- Jateamento ligeiro: grau Sa1 (norma NACE 4);
- Jateamento comercial: grau Sa2 (norma NACE 3);
- Jateamento ao metal quase branco: grau Sa2,5 (norma NACE 2);
- Jateamento ao metal branco: grau Sa3 (norma NACE 1).

B) Rugosidade Superficial

Após a limpeza do substrato é realizado um jateamento abrasivo ou usinagem com a finalidade de facilitar o ancoramento mecânico das panquecas e eliminar os planos preferenciais de cisalhamento que existem nas camadas depositadas devido à sua

estrutura típica lamelar.

Isto ocorre porque estes processos tornam a superfície rugosa, dividindo, assim, as tensões em pequenos componentes sobre as faces de cada pico da rugosidade que se anulam em virtude dos sentidos opostos.

Os melhores abrasivos são à base de óxido de alumínio. Além disso, partículas com formas angulares e pontiagudas tendem a arrancar o material da superfície jateada, originando mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência do material depositado ao substrato. Ao contrário, partículas esféricas tendem a aplainar a superfície (PAREDES, 1999).

O grau de rugosidade necessário depende do material do revestimento, do processo de aspersão e das condições de serviço da peça a ser revestida. Normalmente, trabalha-se com rugosidades entre 2,5 e 13 μm . O valor da rugosidade é a média aritmética das medições efetuadas através de um medidor de perfis (MARANHÃO, 1992).

C) Pré-aquecimento

O pré-aquecimento do substrato tem como objetivo proporcionar a queima e volatilização de graxas, óleos e umidade retidos na superfície do metal. Este pode ser feito por uma chama redutora da própria pistola de aspersão térmica, por um equipamento independente ou, ainda, por indução quando o tamanho da peça permitir.

As temperaturas recomendadas para melhorar a limpeza do substrato estão na faixa de 90 a 150 °C e dependem da natureza do substrato e do revestimento e das suas propriedades físicas.

O pré-aquecimento favorece, também, a redução das tensões internas que influenciam a aderência e coesão da camada. Quando as partículas se chocam com o substrato, ocorre um resfriamento muito rápido e contração do material depositado. O substrato, ao contrário, dilata-se ao absorver a energia cinética contida nas partículas e a energia transferida pela chama ou plasma da pistola de aspersão. Deste processo

resultam tensões contrárias na interface substrato-camada que podem ser reduzidas e melhor distribuídas através do pré-aquecimento (PAREDES, 1999).

2.3.5. Outras Variáveis

As propriedades finais dos revestimentos obtidos por aspersão térmica também dependem do ângulo de aspersão, ou seja, do ângulo formado entre a pistola e o substrato. À medida que o ângulo se distancia de 90° , a porosidade do revestimento aumenta significativamente e a eficiência de deposição diminui. Um controle automático da posição da pistola ajuda a evitar problemas relacionados ao ângulo de aspersão.

O aumento da espessura dos revestimentos é uma maneira de reduzir a probabilidade de porosidade passante e, assim, aumentar o tempo de vida dos revestimentos submetidos a processos de desgaste e / ou corrosão uniforme. Entretanto, quanto maior a espessura, maiores são as tensões residuais. Por este motivo, devem-se controlar adequadamente a sobreposição das camadas, a taxa de deposição e o movimento da pistola em relação ao substrato.

Outro fator que deve ser considerado é o stand-off, ou seja, a distância entre a pistola e o substrato. Isto porque a oxidação e a perda de energia cinética das partículas durante o processo de aspersão e a temperatura da partícula no impacto estão relacionadas ao stand-off (KREPSKI, 1993).

2.3.6. Exemplo experimental

A influência dos parâmetros de aspersão sobre a qualidade final dos revestimentos foi estudada por ZHAO et al. (2003).

Para tanto, foram utilizados revestimentos de WC-CoCr obtidos por HVOF. A influência dos parâmetros de processo sobre as propriedades das partículas durante a

aspersão foi determinada através do monitoramento on-line das partículas.

Neste trabalho, foi demonstrado que a velocidade e a temperatura das partículas aumentam com o aumento da taxa do fluxo total de gás e com a diminuição da taxa de alimentação do pó e da distância de aspersão. Além disso, a velocidade das partículas é mais sensível aos parâmetros de aspersão do que à temperatura. Sob as condições experimentais utilizadas, a taxa do fluxo total do gás mostrou maior influência do que a taxa de alimentação do pó e, este último mostrou maior influência do que a distância de aspersão.

Desta forma, estes pesquisadores mostraram que a taxa do fluxo total de gás, a taxa de alimentação do pó e a distância de aspersão influenciam as propriedades das partículas e, conseqüentemente, as propriedades dos revestimentos obtidos por HVOF em diferentes graus.

A microestrutura dos revestimentos mostrou que as partículas de carbetto de tungstênio estão distribuídas uniformemente. Além disso, as suas formas irregulares e pontiagudas indicam que estas partículas não são fundidas durante o processo. Desta forma, pode-se concluir que o metal ligante foi parcialmente ou inteiramente fundido, enquanto a maior parte das partículas de WC permanecem no estado sólido durante a aspersão.

Em geral, a dureza destes revestimentos aumenta com o aumento da temperatura e da velocidade da partícula e a porosidade diminui (ZHAO et al., 2003).

2.4. DEFEITOS DOS REVESTIMENTOS

A tecnologia de aspersão térmica produz os melhores revestimentos resistentes à corrosão e à oxidação. Entretanto, nem sempre os revestimentos obtidos são satisfatórios para estes usos. Em geral, eles possuem poros abertos, óxidos e outros

defeitos (TOBE, 1998).

2.4.1. Óxidos

A presença de óxidos é uma característica dos revestimentos obtidos por aspersão térmica. A oxidação dos revestimentos pode ocorrer durante o processo de aspersão (conforme Figura 11) ou durante o período de serviço. Os óxidos causam baixa passividade e corrosão por frestas (TOBE, 1998). A oxidação dos revestimentos, bem como a diminuição da estabilidade eletroquímica do revestimento, associada a um ambiente corrosivo favorece o processo de degradação dos mesmos durante trabalhos realizados em condições de desgaste, levando a falha prematura do equipamento.

2.4.2. Porosidade

Todos os revestimentos obtidos por aspersão térmica possuem uma determinada porosidade. Os tipos de poros podem ser classificados como:

- Poro fechado: está inteiramente dentro do revestimento;
- Poro aberto: um lado está dentro do revestimento e o outro aberto para o meio corrosivo;
- Poro passante: aqueles que se estendem desde o substrato até a superfície do revestimento (TOBE, 1998).

Para PAREDES (1999), a porosidade de um revestimento engloba tanto as cavidades isoladas (poros fechados) quanto os poros passantes ou interconectados. Já, de acordo com o conceito de FRANT (1961), porosidade refere-se somente aos poros passantes, pois são estes poros que deixam parte do substrato exposto (descoberto).

Para aplicações que envolvem corrosão, a porosidade passante é o principal fator a ser considerado. Isto porque a existência de um caminho contínuo entre o meio

corrosivo e o substrato pode provocar uma falha prematura dos revestimentos galvanicamente de sacrifício (KREPSKI, 1993). Além disso, a presença de vazios entre as lamelas do revestimento permite que o meio corrosivo penetre até o substrato (TOBE, 1998).

Como já visto, todos os revestimentos obtidos por aspersão térmica possuem uma determinada porosidade, independente do processo utilizado. Esta porosidade não é função apenas da composição e do tipo de processo utilizado (ASHARY e TUCKER, 1992), mas também está relacionada com alguns parâmetros de deposição, tais como: temperatura da chama ou do arco elétrico, gás de transporte, velocidade das partículas, distância da pistola ao substrato, ângulo de aspersão e qualidade do substrato a ser revestido (ASHARY e TUCKER, 1992 e PAREDES, 1999). Desta forma, algumas otimizações dos parâmetros de deposição e inovações nos sistemas de aspersão têm sido realizadas com o objetivo de eliminar a porosidade passante (KREPSKI, 1999).

A porosidade afeta diretamente a condutividade térmica e elétrica dos revestimentos e diminui a coesão das camadas e a sua aderência ao substrato (PAREDES, 1999).

No estudo da corrosão de materiais revestidos por aspersão térmica, dois aspectos precisam ser considerados: a resistência do substrato e a do revestimento à corrosão. Isto porque, nos casos em que o meio consegue entrar em contato com o substrato, a resistência à corrosão apenas do revestimento não é suficiente. O problema é ainda maior quando o substrato é particularmente susceptível à corrosão localizada, tais como corrosão por pites ou por frestas (ASHARY e TUCKER, 1991).

Como exemplo, revestimentos obtidos por plasma possuem porosidade, geralmente, entre 5 e 15%. Já os obtidos por detonação, a porosidade é inferior a 2% (ASHARY e TUCKER, 1992).

A Tabela 2 apresenta alguns parâmetros característicos dos processos de aspersão térmica a chama (arame e pó), HVOF (pó) e plasma (arame).

TABELA 2. PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DOS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA

PARAMETROS	FS (pó)	FS (arame)	HVOF (pó)	ASP (arame)
Temperatura Chama / Arco (°C)	2.200 – 3.200	2.800 – 3.200	2.700 – 3.100	4.000 – 6.000
Velocidade de Transferência (m/s)	30 - 150	100 - 250	400 – 1.200	100 – 250
Atmosfera da Chama / Arco	CO – CO ₂ – H ₂ O	N ₂ – CO – CO ₂ – H ₂ O	N ₂ – CO – CO ₂ – H ₂ O	N ₂ – O ₂
Teor de Óxidos (%)	0,4 - 10		1 – 5	2,5 – 15
Porosidade	5 – 15		< 3	3 – 15
Aderência (MPa)	4 – 20		> 36	10 a 36

(PAREDES, 1999)

A selagem dos revestimentos é um meio de reduzir os efeitos da porosidade (KREPSKI, 1993). É realizada após a aspersão térmica e tem por objetivo vedar e impregnar os poros, reduzindo, assim, a área exposta e minimizando a corrosão, em especial quando o depósito é catódico em relação ao substrato (PAREDES, 1999). Muitos selantes são simplesmente pinturas, com partículas sólidas, altamente espessas ou resinas orgânicas de baixa viscosidade (KREPSKI, 1993).

Outro procedimento bastante utilizado para reduzir a porosidade é o “Shot Peening”. Este processo consiste no jateamento do revestimento com granalhas esféricas. Além da significativa diminuição da porosidade, o Shot Peening provoca um leve aumento da dureza superficial (PAREDES, 1999).

2.4.3. Outros Defeitos

Alguns elementos metálicos presentes no material do revestimento são facilmente vaporizados ou oxidados durante o processo de aspersão, provocando uma degradação do material que deve ser considerada. Cromo e alumínio, por exemplo, são oxidados durante a aspersão. Devido a estes fenômenos, a composição química do

material do revestimento varia (TOBE, 1998).

2.5. ADERÊNCIA

A aderência dos revestimentos ao substrato, assim como, a coesão entre as partículas depositadas são determinantes da boa resistência mecânica dos revestimentos obtidos por aspersão térmica. Além disso, de nada adianta um revestimento ter espessura ideal e ausência de poros, se o mesmo não tem aderência suficiente.

A aderência é, normalmente, analisada de acordo com a natureza das forças atuantes, as quais podem ser mecânica, químico-metalúrgica e física. Assim, a aderência é uma combinação destes três tipos de forças (PAREDES, 1999).

A aderência mecânica ocorre quando as partículas do revestimento, aquecidas e aceleradas, chocam-se contra o substrato e ancoram-se nas irregularidades da superfície. A aderência químico-metalúrgica é função da natureza do material e do calor transferido das partículas ao substrato. Isto porque, de acordo com estes fatores pode ocorrer um maior ou menor grau de micro-soldagem, o que pode ocasionar fusão localizada, difusão atômica com formação de soluções sólidas ou formação de compostos intermetálicos. Já o mecanismo de aderência física é considerado secundário. Neste caso, as ligações fracas de van der Waals que contribuem para a atração interatômica do material competem com forças de ligação mais fortes, as interações por dipolos elétricos, entre as moléculas.

Do ponto de vista da tecnologia dos processos de aspersão, diferentes níveis de adesão podem ser conseguidos variando-se o material de aporte, o gás de transporte e a preparação da superfície (PAREDES, 1999).

CAPÍTULO 3

- REVESTIMENTOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO -

“Não são as explicações que nos levam para a frente;
é a nossa vontade de seguir adiante”

Paulo Coelho

3. REVESTIMENTOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO

3.1. USOS

A utilização dos carbeto nos mais diversos campos da engenharia ocorre, principalmente, devido à sua excelente resistência ao desgaste. Esta propriedade provém da combinação de uma matriz metálica tenaz com partículas duras de carbeto (HUMAN e EXNER, 1996).

Os carbeto têm sido utilizados com elevado desempenho em ferramentas de corte e nas brocas usadas em mineração (HUMAN e EXNER, 1996). Entretanto, recentemente, tem aumentado o uso em outras aplicações industriais, tais como: selos mecânicos, “linings”, válvulas, agitadores de fluidos, entre outros (HUMAN e EXNER, 1996).

Revestimentos de carbeto de tungstênio são um dos mais utilizados para proteção ao desgaste em indústria, principalmente, em sistemas aeroespaciais, automotivos, de transporte e de geração de energia (KARIMI et al., 1993).

Em algumas aplicações, no entanto, além dos componentes estarem submetidos a processos de desgaste, também estão inseridos em ambientes quimicamente agressivos. Nestes casos, a corrosão pode ser o principal fator de degradação da superfície e acelerar significativamente o processo de desgaste (HUMAN e EXNER, 1996).

Os revestimentos de carbeto estão sendo considerados como viáveis substitutos para o cromo duro quando se deseja proteção à erosão e abrasão. Isto é interessante porque as regulamentações ambientais estão cada vez mais restritivas ao uso de revestimentos a base de cromo (MURTHY et al, 2001).

Os revestimentos protetores de carbeto são geralmente aplicados sobre a

superfície dos componentes através de processos de aspersão térmica, tais como: plasma, chama de alta velocidade (HVOF) ou detonação (KARIMI et al., 1993; BARBEZAT et al., 1993 In MURTHY et al., 2001).

3.2. PROCESSOS DE ASPERSÃO

Os revestimentos de carbetto de tungstênio são geralmente aplicados sobre a superfície dos componentes através de processos de aspersão térmica, incluindo aspersão por plasma, chama de alta velocidade ou detonação (KARIMI et al., 1993). Dentre os três, o processo de aspersão por plasma é o mais barato (KARIMI et al., 1993 e RAMNATH e JAYARAMAN, 1989 In MURTHY et al., 2001).

A principal desvantagem desta técnica, entretanto, é a considerável decarburização das partículas de carbetto. A elevada taxa de perda de carbono ocorre quando os grãos do pó atravessam a chama, provocando a decomposição do monocarbeto de tungstênio (WC) a carbetto de di-tungstênio (W_2C) e tungstênio metálico (KARIMI et al., 1993; RAMNATH e JAYARAMAN, 1989 In VERDON et al., 1997; MURTHY et al., 2001).

De acordo com WOLKE et al. (1992) a perda de carbono ocorre pelo seguinte processo:



O carbono liberado na reação [1] pode ser inteiramente eliminado através de reações de oxidação progressivas, ou seja:



Este processo de oxidação está relacionado à temperatura da chama e ao

tempo de permanência das partículas na chama. Algumas modificações podem ocorrer neste processo como consequência da variação de oxigênio da chama (KHAN et al., 1997 In LIAO et al., 2000).

De acordo com LIAO et al. (2000), durante o processo de aspersão térmica, as transformações do material ocorrem em duas etapas. A primeira etapa é o processo de oxidação descrito acima e a segunda é a difusão de parte do carbono e do tungstênio liberados conforme equações [1] e [3] na matriz de cobalto.

KARIMI et al. (1993) cita, ainda, a formação de carbetos mistos (fase- η). A presença de oxigênio no processo de aspersão por plasma, além de favorecer estas transformações, promove a nucleação dos oxi-carbetos em quantidade considerável. Estes compostos são indesejáveis em revestimentos utilizados para a resistência ao desgaste (KARIMI et al., 1993 e MURTHY, 2001).

A decarburização afeta a microestrutura dos revestimentos, com uma concomitante diminuição da dureza e da resistência ao desgaste. Este fenômeno depende das condições de aspersão, as quais são caracterizadas pela alta temperatura, pela atmosfera oxidante e pelas altas taxas de resfriamento (RAMNATH e JAYARAMAN (1989) In VERDON et al., 1998).

Por este motivo, novos processos de aspersão, tais como o HVOF e o D-Gun, têm sido desenvolvidos com o objetivo de minimizar a decomposição da fase carbeto (BARBEZAT et al., 1988 In VERDON et al., 1998; RAMNATH e JAYARAMAN, 1989 In VERDON et al., 1998; MURTHY et al., 2001). Isto se dá devido à menor temperatura e menor tempo de contato entre o pó e a chama (RAMNATH e JAYARAMAN, 1989 In VERDON et al., 1997; MURTHY et al., 2001). Além disso, a alta velocidade das partículas provê várias vantagens, tais como menor porosidade, maior força de ligação entre as partículas e maior dureza (MURTHY et al., 2001). Deve-se ressaltar que a decarburização também ocorre nos processos que utilizam elevada velocidade das

partículas, mas em extensão limitada (VERDON et al., 1998).

Durante o processo de detonação, parte do carbeto de tungstênio funde e reage com o metal presente na liga, formando carbetos do tipo M_6C ou $M_{12}C$ ou compostos mistos do tipo W-C-M, onde M pode ser Co, CoCr, Ni, entre outros. Isto ocorre principalmente na periferia das partículas, onde a temperatura é mais alta. No revestimento, esta região de maior temperatura corresponde à região externa das panquecas. Além disso, uma parte do WC pode perder carbono e formar tungstênio metálico ou carbetos secundários (WC_{1-x} e W_2C) (KESHAVAN, 1987 In WOOD et al., 1997; VERDON et al., 1998). A extensão destas transformações depende dos parâmetros de operação e das características do pó (VERDON et al., 1998).

Em revestimentos de WC-Co utilizados para proteção ao desgaste, a decomposição do carbeto de tungstênio precisa ser minimizada. Isto é conseguido com adição de cromo à fase ligante que inibe a decomposição do WC e impede a formação de tungstênio metálico. Além disso, o cromo melhora a ligação do carbeto à matriz, melhorando a resistência à erosão (MURTHY et al., 2001).

MURTHY et al. (2001) analisaram um pó (WC-19Co-4Cr) e os seus respectivos revestimentos, obtidos por D-Gun e HVOF, através da técnica de difração de raio-X (XRD). Com os dados obtidos puderam concluir que durante o processo de detonação e chama de alta velocidade ocorria uma parcial decarburização do WC a W_2C , mas não a tungstênio metálico (MURTHY et al., 2001). Além disso, os dados de XRD não mostraram a presença da fase ligante no revestimento. Isto ocorre porque a fase ligante deve estar na forma nanocristalina e/ou amorfa (KARIMI et al., 1993 In MURTHY et al., 2001).

Revestimentos de WC-CoCr obtidos por D-Gun possuem microdureza levemente superior aos revestimentos de mesma liga obtidos por HVOF. Como consequência da maior microdureza, da menor porosidade e da maior tensão residual, os revestimentos obtidos por D-Gun possuem maior resistência à erosão do que os obtidos por HVOF (MURTHY et al., 2001).

Revestimentos de carbeto de tungstênio obtidos por D-Gun são conhecidos por possuírem resistência extremamente alta ao desgaste e à abrasão (KEMBAIYAN e KESHAVAN, 1995).

3.3. PROPRIEDADES DO CARBETO DE TUNGSTÊNIO

O carbeto ou carboneto de tungstênio pertence ao grupo dos materiais cerâmicos de grande importância industrial (KRISHNA et al., 2002). É um composto frágil, com dureza entre 1.300 e 2.200 HV, dependendo da direção cristalográfica (NOLAN e SAMANDI, 1997). Possui um conjunto único de propriedades que inclui alto ponto de fusão, resistência ao desgaste, alta resistência ao choque térmico, condutividade térmica e boa resistência à oxidação (KRISHNA et al., 2002).

A principal desvantagem do carbeto de tungstênio é o seu baixo calor de formação. Esta propriedade faz com que os compostos de carbeto de tungstênio sejam facilmente dissolvidos em metais fundidos (LOU et al., 2003). Este comportamento pode ser comprovado pelo diagrama de fases W-C (Figura 12) que apresenta uma pequena faixa de homogeneidade para o WC. Por este motivo, é muito difícil obter uma fase pura de WC (ZAMBRANO et al., 1998).

O carbeto de tungstênio constitui o principal constituinte dos chamados carbetos cimentados ("cemented carbides"). Assim, o carbeto de tungstênio cimentado é constituído por duas fases: uma formada por partículas finas e bem distribuídas de carbeto de tungstênio que são duras e frágeis e, outra, do metal ligante, relativamente tenaz e dúctil. Ambas as fases podem ser modificadas com o objetivo de alcançar certas propriedades finais desejadas (UPADHYAYA, 2001).

Os carbetos cimentados, de forma geral, apresentam as seguintes características:

- Estrutura intersticial que conduz à combinação de ligações covalentes, metálicas e iônicas;
- Fases não estequiométricas;
- Propriedades físicas dos materiais cerâmicos combinadas com as propriedades eletrônicas, dos metais, isto é, elevada dureza e elevada condutividade térmica e elétrica;
- Pontos de fusão mais altos do que de qualquer grupo de materiais e;
- Alta estabilidade térmica e química (UPADHYAYA, 2001).

O cobalto, utilizado como metal ligante, é muito mais dúctil que o carbeto de tungstênio e tem dureza abaixo de 300 HV, já considerando o efeito do tungstênio e do carbono dissolvido e a deformação induzida durante a aspersão (NOLAN e SAMANDI, 1997). A quantidade de cobalto é a mais importante variável na produção de carbetos cimentados de diferentes qualidades (UPADHYAYA, 2001).

Algumas das propriedades dos revestimentos de carbeto de tungstênio que os tornam de grande interesse industrial são:

- Alta dureza relativa (2200 HV);
- Alta temperatura de fusão (de aproximadamente 2800 °C);
- Elevado módulo de elasticidade, acima de 700 GN m⁻² e;
- Alta condutividade térmica (1,2 J (cm.s.K)⁻¹).

Apenas o diamante possui o módulo de elasticidade maior do que do carbeto de tungstênio (ZAMBRANO *et al*, 1998).

3.4. LIGAS

Entre os vários tipos de carbeto, o carbeto de tungstênio e o carbeto de cromo

são os mais utilizados. O primeiro é normalmente empregado em temperaturas inferiores a 500 °C e o último em temperaturas superiores a 800 °C (MURTHY *et al*, 2001).

Nas ligas de carbetto de tungstênio, a matriz metálica mais comum é o cobalto, normalmente numa quantidade que varia entre 7 e 20% em massa (WENTZEL e ALLEN, 1995). O WC-Co foi inventado em 1923 e foi, por um longo tempo, o tipo dominante (ANDRÉN, 2001).

O cobalto é bastante utilizado como metal da fase ligante devido a sua excelente molhabilidade, adesão e propriedades mecânicas adequadas. Quantidades mais altas deste constituinte (acima de 20%) melhoram a resistência ao impacto (WENTZEL e ALLEN, 1995). Entretanto, o cobalto apresenta baixa resistência à corrosão (EXNER, 1979 **In** TOMLINSON e LINZELL, 1988).

Para melhorar a resistência à corrosão do WC-Co em ambientes agressivos, outros metais são adicionados ao cobalto (WENTZEL e ALLEN, 1995). É o caso do níquel, níquel-cromo e níquel-cromo-molibdênio (KUHN e WELLWOOD (1986) **In** TOMLINSON e LINZELL, 1988). O níquel é mais resistente à corrosão do que o cobalto (EXNER, 1979 **In** TOMLINSON e LINZELL, 1988) e o cromo forma um filme protetor estável. A liga WC-10% Co-4%Cr, por exemplo, é citada para aplicações, tal como, válvulas gaveta para controle do fluxo de óleo.

Já o molibdênio é utilizado nas ligas de carbetto de tungstênio para assegurar resistência à corrosão por pite em meios contendo cloreto (TOMLINSON e LINZELL, 1988).

3.5. DIAGRAMAS DE FASES

3.5.1. Diagrama W-C

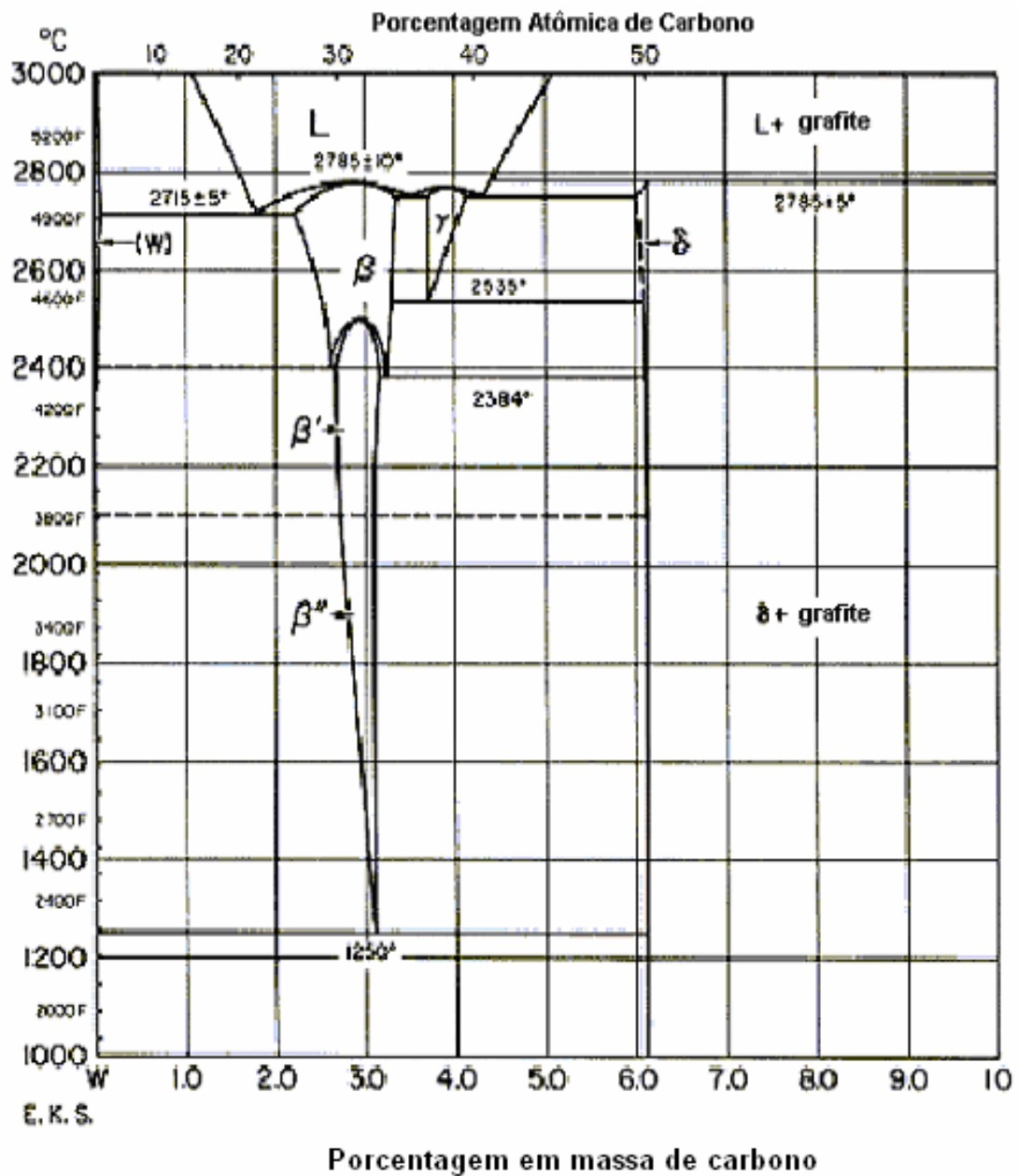


FIGURA 12. DIAGRAMA DE FASES W-C

(Fonte: Metals Handbook, editado pela ASM International)

3.5.2. Diagrama WC-Co

O diagrama WC-Co foi primeiramente estudado por WYMAN e KELLEY (1931). Posteriormente, TAKEDA (1936) apresentou um diagrama ternário W-Co-C, considerando os equilíbrios estável e metaestável. RAUTELA e NORTON (1952) também estudaram o equilíbrio de fases deste diagrama. Estes pesquisadores propuseram duas fases, θ e κ , com composição de $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}_2$ e $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_4$, respectivamente, e discutiram as reações de formação destas fases. Também propuseram um diagrama pseudo-binário WC-Co. Este diagrama, entretanto, não explicava a presença da fase η nos carbeto cimentados (UPADHYAYA, 2001).

GRUTER (1959) propôs que a fase η permanecia em equilíbrio com o WC e o líquido, mesmo em condições estequiométricas, em temperaturas entre 1.280 e 1.450 °C. Como a sinterização dos carbeto cimentados ocorre sempre nesta faixa de temperatura, grandes regiões de fase η podem ser retidas após a solidificação. A Figura 13 mostra o diagrama de fase WC-Co construído por Gruter.

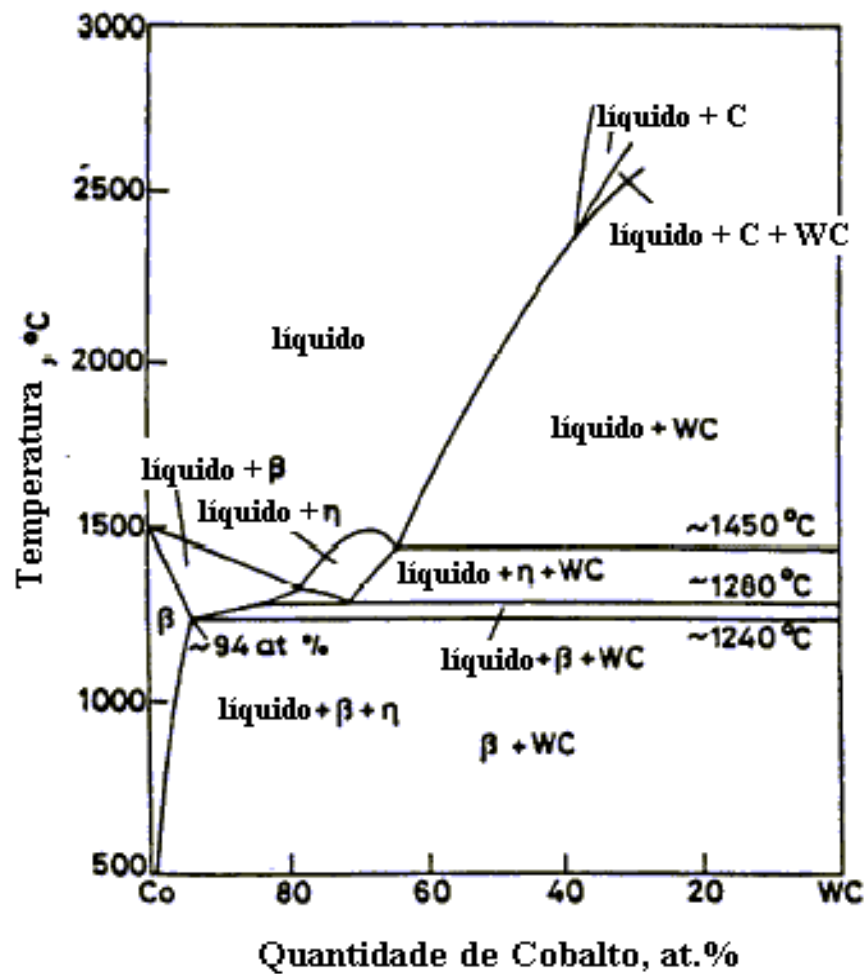


FIGURA 13. DIAGRAMA DE FASES W-Co-C
(GRUTER, 1959 In UPADHYAYA, 2001)

3.6. MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO

As transformações de fase que ocorrem durante os processos de aspersão ainda não são bem conhecidas, devido à complexa interação entre os elementos constituintes. No entanto, tem sido mostrado que os revestimentos WC-Co e WC-CoCr contêm diversas fases, tais como: W_2C , tungstênio metálico e carbeto misto (M_6C e $M_{12}C$), resultantes da oxidação dos materiais de aspersão na chama e das reações termicamente ativadas entre o WC e a matriz de cobalto ou de cobalto-cromo,

respectivamente (KRISHNA et al., 2002).

O tipo e a composição do pó, o sistema de aspersão e os parâmetros de processo afetam as transformações de fase e estas afetam consideravelmente a microestrutura e as propriedades dos revestimentos (KRISHNA et al., 2002).

Os revestimentos de carbetto de tungstênio obtidos por detonação apresentam uma estrutura em camadas, com panquecas sobrepostas, típica de revestimentos obtidos por aspersão térmica (KEMBAIYAN e KESHAVAN, 1995).

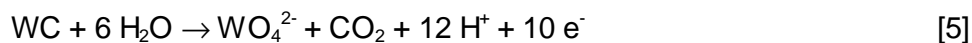
Além disso, a microestrutura destes revestimentos consiste de partículas de WC e W_2C inseridas em uma matriz metálica contendo M (M = Co, CoCr, NiCr etc.), carbono e tungstênio. Esta microestrutura não corresponde à composição nominal do pó (WOOD et al., 1997).

Segundo EXNER (1979) **In** TOMLINSON e LINZELL, 1988) a matriz metálica é formada pela dissolução de uma parte do WC, originando uma solução sólida Co-W-C. A dissolução do tungstênio no ligante ocorre de acordo com:



em quantidades baseadas na solubilidade do tungstênio em cobalto (GHANDEHAR (1980) **In** TOMLINSON e LINZELL, 1988).

Com base no balanço de massa, é considerado que o WC dissolve-se de acordo com:



em potenciais mais positivos que o potencial reversível E^0 (SCE) $\approx 0V$ (GHANDEHAR (1980) **In** TOMLINSON e LINZELL, 1988).

Como o WC está presente em quantidades estequiométricas e não se sabe da presença de cobalto dissolvido no carbetto, a fase cobalto deve dissolver W e C em iguais proporções atômicas durante a sinterização em fase líquida. A solubilidade tanto do cromo quanto do cobalto no WC é muito baixa (ANDRÉN, 2001).

A dureza da fase ligante é determinada pela quantidade de W, o que significa que a quantidade total de carbono é importante para a dureza e tenacidade do material (ANDRÉN, 2001).

Em adição, revestimentos obtidos por aspersão térmica, normalmente, contêm as partículas de carbeto distribuídas não homogeneamente na matriz, formando regiões de grande concentração de carbeto e grandes regiões apenas de matriz (WOOD et al., 1997). Além disso, alguns blocos de carbeto de tungstênio também estão dispersos na matriz (KEMBAIYAN e KESHAVAN, 1995). Estes revestimentos têm uma quantidade relativamente grande de defeitos, incluindo trincas transversais, vazios, óxidos e partículas abrasivas remanescentes (WOOD et al., 1997).

Estas observações microestruturais esclarecem alguns processos físico-químicos que ocorrem durante o processo de aspersão. Assim, no processo HVOF, quando as partículas do pó atravessam a chama, elas se fundem em diferentes extensões, dependendo do tamanho das partículas e da velocidade de aspersão. O cobalto fundido dissolve parcial ou completamente os grãos de WC. A perda de carbono ocorre por difusão, através da fase líquida, seguida pela reação com o oxigênio contido na chama. Por fim, as gotas batem na superfície sólida e o ligante nanocristalino é formado através da rápida solidificação da parte líquida (VERDON et al., 1997).

Os revestimentos de carbeto de tungstênio cimentados obtidos por detonação apresentam boa adesão ao substrato. Entretanto, tais revestimentos parecem não aderir às partículas de carbeto de tungstênio já inseridas, como evidenciado pela interface pontiaguda. Com isto, impede-se a degradação do carbeto inserido (KEMBAIYAN e KESHAVAN, 1995).

A Figura 14 apresenta a microestrutura da seção transversal de um revestimento de WC-CoCr obtido por D-Gun.

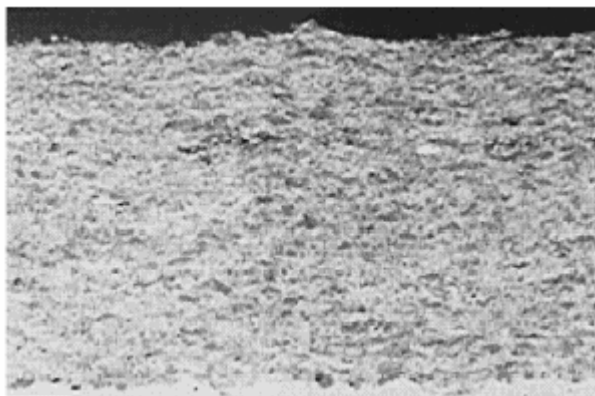


FIGURA 14. MICROGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO WC-10Co-4Cr OBTIDO POR SUPER D-GUN. AMPLIAÇÃO DE 150X.
(MURTHY et al. 2001)

3.7. RUGOSIDADE SUPERFICIAL

As superfícies apresentam perfis bastante diferentes entre si, com saliências e reentrâncias. A rugosidade é característica do método empregado na obtenção da peça, por exemplo: torneamento, fresamento, retífica, brunimento, lapidação, polimento etc.

Revestimentos obtidos por aspersão térmica, em geral, possuem rugosidade superficial bastante alta. Revestimentos de carbetto com fase metálica de Co - Cr, por exemplo, obtidos por HVOF possuem rugosidade superficial média de $3,93 \mu\text{m}$ e os obtidos por D-Gun de $4,05 \mu\text{m}$. Estes valores normalmente estão acima dos limites aceitáveis (MURTHY et al., 2001).

Existem vários parâmetros para avaliação da rugosidade superficial, entre eles: rugosidade média (R_a), desvio médio quadrático (R_q), rugosidade máxima ($R_{\text{máx}}$), profundidade total da rugosidade (R_t), fração de contato a determinada profundidade (T_p). Cada parâmetro apresenta vantagens e desvantagens de acordo com o tipo de informação desejada. Por isso alguns destes parâmetros são utilizados para condições específicas de acabamento superficial, dependendo do método empregado na obtenção da peça (MITUTOYO DO BRASIL).

3.7.1. Rugosidade média (Ra)

É o parâmetro mais utilizado em todo o mundo. É a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y_i) dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro de um percurso de medição (l_m) (MITUTOYO DO BRASIL). Esta linha média é traçada de maneira que, no comprimento (l_m), a soma das áreas cheias acima da linha é igual à soma das áreas vazias abaixo (considerando a superfície sem ondulação).

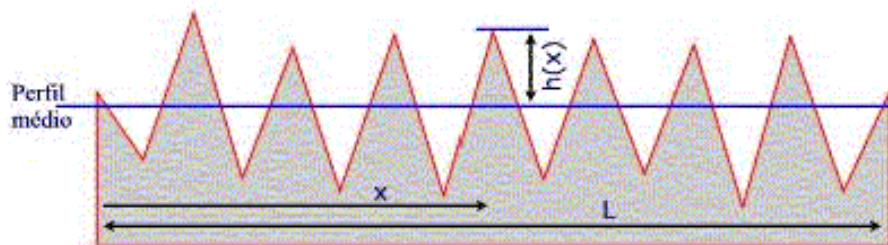


FIGURA 15. RUGOSIDADE MÉDIA (Ra)

(Figura retirada do site: www.cpunet.com.br/bluesite/eng/rugosid.htm em 24/11/2003)

Esta grandeza pode ser representada como sendo a altura de um retângulo, cuja área é igual à soma absoluta das áreas delimitadas entre o perfil de rugosidade e a linha média (x), tendo por comprimento o percurso de medição. O valor de Ra pode ser expresso em μm e a resolução dos rugosímetros é geralmente de $0,1 \mu\text{m}$ e $0,01 \mu\text{m}$ (MITUTOYO DO BRASIL).

A equação para o cálculo de Ra é:

$$Ra = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |f(x)| dx$$

Onde: Ra = rugosidade média;

l_m = percurso de medição;

$f(x)$ = função que descreve o perfil de rugosidade do substrato.

3.7.2. Emprego do parâmetro Ra

Este parâmetro pode ser usado nos seguintes casos:

- Quando for necessário o controle da rugosidade continuamente na linha de produção, devido à sua facilidade de obtenção;
- Em superfícies onde o acabamento superficial apresenta sulcos de usinagem bem orientados (torneamento, fresagens etc.)
- Em superfícies de pouca responsabilidade, por exemplo: acabamentos com fins apenas estéticos (MITUTOYO DO BRASIL).

3.7.3. Vantagens do parâmetro Ra

- Aplicável à maioria dos parâmetros de fabricação;
- Devido à sua grande utilização, quase todos os equipamentos apresentam este parâmetro;
- Os riscos superficiais inerentes ao processo não alteram substancialmente o seu valor;
- Para a maioria das superfícies, o valor da rugosidade média está de acordo com a curva de Gauss que caracteriza a distribuição de amplitude (MITUTOYO DO BRASIL).

3.7.4. Desvantagens do parâmetro Ra

- O valor de Ra, em um comprimento de amostragem, representa a média da rugosidade, por isso, se um pico ou vale não típico aparecer na superfície, seu valor não sofrerá grande alteração, ocultando tal defeito;
- O valor de Ra não define a forma das irregularidades do perfil; dessa forma

pode-se ter um mesmo valor de Ra para superfícies originadas por processos de usinagem diferentes;

- Nenhuma distinção é feita entre picos e vales;
- Para processos de fabricação onde há uma frequência muito grande de picos e vales, como é o caso de sinterizados, o parâmetro não é adequado (MITUTOYO DO BRASIL).

3.7.5. Indicação da rugosidade (Ra) pelos números de classe

A norma NBR 8404/1984 de indicação do Estado de Superfícies em Desenhos Técnicos esclarece que a característica principal da rugosidade pode ser indicada pelos números de classe de rugosidade correspondente, conforme tabela a seguir:

TABELA 3. CLASSE DE RUGOSIDADE

CLASSE DE RUGOSIDADE	RUGOSIDADE RA (valor em μm)
N12	50
N11	25
N10	12,5
N9	6,3
N8	3,2
N7	1,6
N6	0,8
N5	0,4
N4	0,2
N3	0,1
N2	0,05
N1	0,025

(MITUTOYO DO BRASIL)

3.7.6. Medição da rugosidade (Ra)

Na medição da rugosidade são recomendados valores para o comprimento da amostragem, conforme tabela abaixo:

TABELA 4. TABELA DE COMPRIMENTO DA AMOSTRAGEM (CUT OFF)

RUGOSIDADE (RA)	MÍNIMO COMPRIMENTO DE AMOSTRAGEM
(μm)	(CUT OFF)
	(mm)
De 0 até 0,1	0,25
De 0,1 até 2,0	0,80
De 2,0 até 10,0	2,50
Maior do que 10,0	8,00

(MITUTOYO DO BRASIL)

CAPÍTULO 4

- FUNDAMENTOS DA CORROSÃO EM MEIO AQUOSO -

“É preciso saber distinguir o que é passageiro do que é definitivo. O passageiro é o inevitável. O definitivo são as lições do inevitável”

Paulo Coelho

4. FUNDAMENTOS DA CORROSÃO EM MEIO AQUOSO

Este capítulo introduz alguns termos e conceitos fundamentais para um melhor entendimento dos princípios termodinâmicos e cinéticos aplicáveis na corrosão em meio aquoso.

4.1. INTRODUÇÃO

A corrosão dos metais em meios aquosos é quase sempre de natureza eletroquímica e se caracteriza por processos de transporte de massa e transporte de cargas elétricas e iônicas. Para tanto, duas ou mais reações eletroquímicas ocorrem na superfície do metal, fazendo com que alguns dos elementos do metal ou da liga passem do estado metálico para um estado não-metálico. Os produtos de corrosão podem ser sólidos ou espécies dissolvidas.

As reações eletroquímicas podem ocorrer uniformemente ou não na superfície do metal que é denominado eletrodo. O líquido condutor é chamado eletrólito. Como resultado da reação, a interface eletrodo – eletrólito adquire uma estrutura bastante complexa. O entendimento dos processos que ocorrem nesta interface, denominada dupla camada elétrica, é fundamental no entendimento dos processos de corrosão. A principal característica desta interface é a diferença de potencial através da dupla camada, o que permite a definição do potencial de eletrodo. É este potencial que caracteriza efetivamente a passagem de corrente entre o eletrólito e o eletrodo (ASM HANDBOOK, 1987).

4.2. TERMODINÂMICA DA CORROSÃO EM MEIO AQUOSO

O objetivo da termodinâmica química é desenvolver um tratamento matemático

do equilíbrio químico e das forças motrizes dos processos químicos. Para tanto, quantifica as variações de energia que acompanham as reações.

A força motriz das reações químicas não depende apenas da fórmula química das espécies envolvidas, mas também das atividades dos reagentes e produtos. A energia livre de Gibbs (ΔG) é a propriedade termodinâmica que relaciona a entalpia resultante do processo (ΔH) e a sua probabilidade inerente (ΔS) (ASM HANDBOOK, 1987). Variações da energia livre de Gibbs negativas indicam reações espontâneas.

À temperatura constante, a energia livre pode ser expressa como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [6]$$

E, para uma reação química em equilíbrio:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad [7]$$

onde ΔG^0 é a energia livre de Gibbs padrão e K_{eq} é a constante de equilíbrio.

A variação da energia livre de Gibbs do sistema está relacionada com o potencial do eletrodo (E), funcionando reversivelmente, através da seguinte relação fundamental:

$$\Delta G = -nFE \quad [8]$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação do eletrodo e F é a constante de Faraday.

Para os casos em que reagentes e produtos estão no estado padrão, ou seja, a 25 °C e 1 atm de pressão, tem-se:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad [9]$$

Para sistemas eletroquímicos em equilíbrio e no estado padrão, as equações [7] e [9] podem ser combinadas, resultando na seguinte expressão (JONES, 1992 e FÓFANO, 1999):

$$\ln K_{eq} = \frac{-nFE^0}{RT} \quad [10]$$

4.3. CINÉTICA DA CORROSÃO EM MEIO AQUOSO

A corrosão de um metal em meio aquoso é um processo eletroquímico, pois envolve uma reação de oxidação (geralmente a dissolução do metal ou formação do óxido) simultaneamente à redução de algumas espécies em solução (ASM HANDBOOK, 1987). A taxa destas reações, ou seja, a velocidade com que elas se desenvolvem é estudada pela cinética química (JONES, 1992).

4.3.1. Teoria do Complexo Ativado

Muitas teorias cinéticas têm sido elaboradas com o objetivo de melhorar o entendimento dos fatores que controlam a velocidade das reações. Uma importante teoria, adaptada freqüentemente para a cinética de eletrodo, é a teoria do complexo ativado, também conhecida como teoria da taxa absoluta ou teoria do estado de transição (BARD e FAULKNER, 1980).

A teoria do complexo ativado pode ser aplicada, por exemplo, ao processo de dissolução anódica de um metal puro exposto a uma solução aquosa. Neste caso, os átomos presentes na superfície do metal possuem uma determinada quantidade de energia que depende da estrutura do retículo cristalino. Para que estes átomos passem para a solução, eles precisam adquirir uma certa quantidade de energia, denominada energia de ativação. Esta energia é utilizada para retirar o átomo do retículo cristalino, para permitir a passagem do átomo através da camada das moléculas de água em contato com o metal e, finalmente, para formar um cátion metálico hidratado. Quando o sistema está em equilíbrio, a quantidade de energia dos reagentes e dos produtos é

igual. O complexo ativado é a configuração de máxima energia livre ($\Delta G_{\text{máx}}^0$) (FÓFANO, 1999).

4.3.2. Reações de Eletrodo

O estado de equilíbrio de uma reação eletroquímica é caracterizado pela equação de Nernst que vincula o potencial de eletrodo às concentrações dos participantes no seio da solução.

Para uma reação geral do tipo:



A equação de Nernst é:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad [12]$$

Onde C_O^* e C_R^* são as concentrações de O e R, respectivamente, no seio da solução e $E^{0'}$ é o potencial formal.

Qualquer teoria cinética deve prever o resultado apresentado pela equação [12]. Além disso, deve explicar a dependência existente da corrente em relação ao potencial, nas mais variadas circunstâncias. A corrente é, normalmente, limitada total ou parcialmente pelo transporte de massa, ou seja, pela velocidade na qual os íons são transportados para a superfície do eletrodo (BARD e FAULKNER, 1980).

Para casos simplificados, onde o transporte de massa não é o principal fator de limitação da corrente, existe uma relação exponencial entre a corrente e o sobrepotencial (η). Esta relação é dada por:

$$i = a' e^{\frac{b}{\eta}} \quad [13]$$

Ou, como escrito por Tafel:

$$h = a + b \cdot \log i \quad [14]$$

onde a e b são constantes (BARD e FAULKNER, 1980).

Além da equação de Tafel, há uma equação geral que correlaciona a corrente com o potencial denominada equação corrente – sobrepotencial. Esta é dada por:

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_O^0(0,t)}{C_O^*} e^{-anf\eta} - \frac{C_R^0(0,t)}{C_R^*} e^{(1-a)nf\eta} \right\} \quad [15]$$

onde:

$$f = \frac{F}{RT} \quad [16]$$

α é o coeficiente de transferência de carga eletroquímica e é uma medida da inclinação dos perfis de energia na região próxima ao estado de transição, ou seja, da simetria da barreira. O valor de α pode variar entre 0 e 1. Entretanto, para os metais, os valores de α situam-se próximos a 0,5. Um valor de 0,5 significa que o complexo ativado está exatamente na metade do caminho entre os reagentes e produtos.

Nesta equação, o primeiro termo de dentro do parêntesis descreve a componente catódica da corrente e o segundo fornece a contribuição anódica, para qualquer valor de potencial. O comportamento descrito pela equação [15] pode ser visualizado na Figura 16.

Nesta figura, a curva sólida corresponde à corrente total e as curvas pontilhadas às correntes catódica e anódica. Cabe lembrar que a corrente total é a soma das correntes catódica e anódica (i_c e i_a). Ainda pode ser visto nesta figura que para sobrepotenciais negativos grandes, a componente anódica é desprezível e, conseqüentemente, a corrente total aproxima-se da corrente catódica. Da mesma forma, para sobrepotenciais positivos, a componente catódica é desprezível e a corrente total é praticamente a corrente anódica. Em potenciais próximos ao potencial de equilíbrio (E_{eq}),

a corrente aumenta rapidamente e o comportamento da curva é determinado pelo fator exponencial. Em sobrepotenciais positivos ou negativos extremos, as correntes anódica e catódica, atingem um valor limite ($i_{L,a}$ e $i_{L,c}$, respectivamente). Nestes casos extremos, a corrente está limitada por transferência de massa.

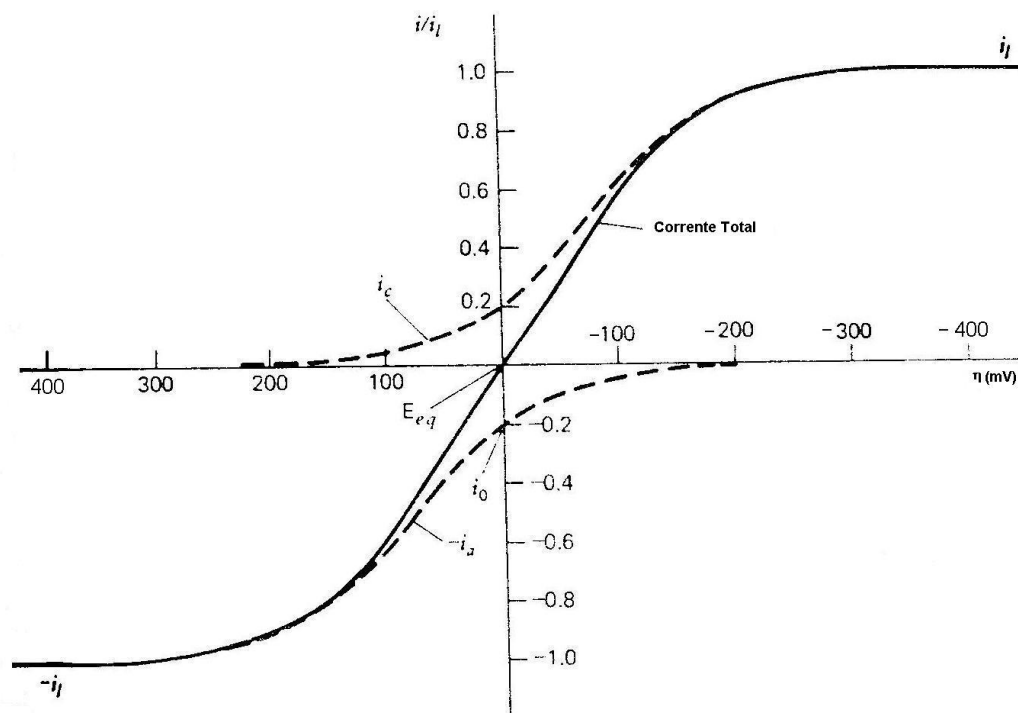


FIGURA 16. CURVA CORRENTE VERSUS SOBREPOTENCIAL
(BARD e FAULKNER, 1980)

4.3.3. Polarização Eletroquímica

Polarização ou sobrepotencial é a diferença entre o potencial do eletrodo quando a corrente está fluindo e o seu potencial de circuito aberto (potencial de equilíbrio), ou seja:

$$\eta = E - E_{eq} \quad [17]$$

Desta forma, o sobrepotencial é uma medida de quão afastada está a reação do equilíbrio.

4.3.3.1. Polarização por Ativação

A polarização por ativação (η_{ativ}) ocorre quando a etapa determinante da reação é o fluxo de elétrons ou de carga. A Figura 17 apresenta um esquema de um processo corrosivo.

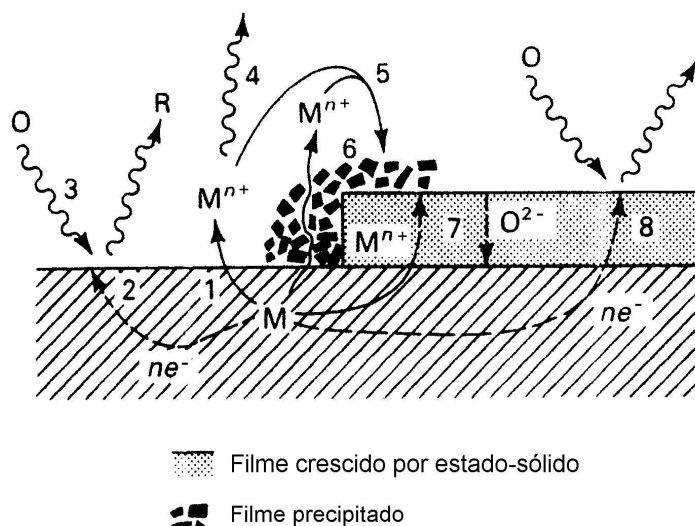


FIGURA 17. ESQUEMA DE PROCESSO CORROSIVO MOSTRANDO TRANSFERÊNCIA DE CARGA, FORMAÇÃO DE FILME E PROCESSO DE TRANSPORTE

A relação entre o sobrepotencial de ativação e a taxa da reação, representada pela densidade de corrente, é:

$$h_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad [18]$$

para a polarização anódica, e:

$$h_c = b_c \log \frac{i_c}{i_0} \quad [19]$$

para a polarização catódica.

Para a polarização anódica por convecção, η_a é positivo e, conseqüentemente, β_a . Da mesma forma, para a polarização catódica, β_c é negativo devido ao η_c . As correntes anódica e catódica fluem em sentidos contrários.

As equações [18] e [19] indicam que o gráfico do sobrepotencial *versus* o $\log i$ é linear tanto para a polarização catódica quanto para a anódica. Isto pode ser visualizado na região próxima ao E_{eq} da Figura 16. Quando o sobrepotencial é igual a zero, a corrente resultante é a corrente de corrosão (i_{corr}) (JONES, 1992). Neste caso, o sistema está em equilíbrio e a taxa de oxidação do metal (i_a) é igual à taxa de redução ($-i_c$), ou seja, $i_{corr} = i_a = -i_c$ (BARD e FAULKNER, 1980).

4.3.3.2. Polarização por Concentração

Quando a taxa da reação é alta, as reações de redução diminuem a concentração das espécies na solução adjacente ao eletrodo. Esta diminuição provoca uma redução no potencial de eletrodo, como pode ser visualizado pela equação de Nerst [12]. A variação de potencial é denominada polarização por concentração (η_{conc}) e é dada pela seguinte função:

$$\eta_{conc} = \frac{2,3RT}{nF} \left(1 - \frac{i_c}{i_L} \right) \quad [20]$$

O gráfico da equação [20] mostra que o η_{conc} é baixo para valores de densidade de corrente inferiores à densidade de corrente limite (i_L) que é uma medida da taxa máxima de reação. A densidade de corrente limite não pode ser excedida por causa do processo de difusão dos íons em solução.

Nos processos corrosivos, o sobrepotencial de concentração é significativo apenas na redução catódica. Na oxidação anódica, o sobrepotencial de concentração é desprezível, devido à quantidade ilimitada de átomos metálicos na superfície do metal. No entanto, algum sobrepotencial por concentração da reação anódica é possível em correntes muito altas ou durante uma dissolução anódica intencional.

4.3.4. Comportamentos Particulares e Simplificações da Equação $i - h$

4.3.4.1. Inexistência de Efeitos de Transferência de Massa

Nos casos em que a solução é agitada ou as correntes são suficientemente baixas, as concentrações superficiais dos íons eletrorreagentes não diferem muito das suas concentrações no seio da solução e a equação [15] torna-se:

$$i = i_0 [e^{-anf\eta} - e^{(1-a)nf\eta}] \quad [21]$$

A equação [21] é conhecida por Equação de Butler-Volmer e é uma boa aproximação da equação [15] para os casos em que a corrente é menor do que cerca de 10% da menor corrente limite, $i_{L,c}$ ou $i_{L,a}$.

Neste caso, os efeitos de transferência de massa não estão incluídos e o valor da corrente indica a velocidade da reação. Quanto menor a corrente de troca, mais lenta é a cinética da reação e, conseqüentemente, maior é o sobrepotencial de ativação para uma dada corrente. Se a corrente de troca for muito alta, a corrente resultante também será alta, podendo alcançar o mesmo valor da corrente limitada por transferência de massa. Neste caso, qualquer sobrepotencial observado está associado às variações das concentrações superficiais das espécies O e R. Isto é chamado sobrepotencial de concentração e pode ser visto como a energia de ativação requerida para provocar a transferência de massa na taxa necessária para suportar a corrente.

4.3.4.2. Linearidade da Curva $i-h$ (Sobrepotenciais Pequenos)

Para valores suficientemente pequenos de η , ou seja, próximos ao potencial de equilíbrio, a equação [21] pode ser simplificada para:

$$i = i_0(-nf\mathbf{h}) \quad [22]$$

Esta equação mostra que a corrente varia linearmente com o sobrepotencial. Este comportamento é verdadeiro para uma pequena faixa de sobrepotenciais ao redor do potencial de equilíbrio (E_{eq}). A razão $-\mathbf{h}/i$ tem dimensões de resistência e é freqüentemente denominada, resistência à transferência de carga, R_{ct} . Esta resistência pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad [23]$$

Este parâmetro pode ser avaliado diretamente em alguns experimentos e é um conveniente índice da facilidade cinética. Para grandes valores de i , R_{ct} tende a zero (BARD e FAULKNER, 1980).

4.3.4.3. Comportamento de Tafel (Sobrepotenciais Grandes)

Para valores de sobrepotencial suficientemente grandes (tanto negativos quanto positivos), um dos termos de dentro do colchete da equação [21] torna-se desprezível e a equação pode ser simplificada.

Desta forma, para sobrepotenciais negativos grandes, a equação simplificada é:

$$i = i_0 e^{-anf\mathbf{h}} \quad [24]$$

ou,

$$\mathbf{h} = \frac{2,303RT}{anF} \log i_0 - \frac{2,303RT}{anF} \log i \quad [25]$$

Os coeficientes de Tafel são:

$$b_a = \frac{2,303RT}{anF} = \frac{0,0591}{an} \quad a \quad 25 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad [26]$$

$$b_c = \frac{-2,303RT}{(1-a)nF} = \frac{-0,0591}{(1-a)n} \quad a \quad 25 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad [27]$$

Os valores absolutos das constantes β_a e β_c estão, geralmente, entre 0,03 e 0,2 V e não precisam ser iguais (JONES, 1992).

O comportamento de Tafel é esperado em sistemas onde a reação inversa contribui com menos do que 1% da corrente total, ou seja, quando:

$$\frac{e^{a_a n f h}}{e^{-a_c n f h}} = e^{n f h} \leq 0,01 \quad [28]$$

Isto implica que para uma temperatura de 25 °C:

$$|h| > \frac{0,118}{n} \text{ (V)} \quad [29]$$

O comportamento de Tafel indica um processo cuja cinética é totalmente irreversível. Sistemas nesta categoria não permitem fluxo significativo de corrente, exceto em altos sobrepotenciais, onde o processo faradaico é efetivamente unidirecional e, portanto, quimicamente irreversível (BARD e FAULKNER, 1980).

De uma forma bastante simples, pode-se concluir que a relação de Tafel é válida para a região dos voltamogramas entre os patamares das correntes-limite e a região linear próximo ao potencial E_{eq} (BRETT, 1993).

4.3.5. Diagrama de Tafel

A curva do tipo $\log i$ versus h é conhecida por curva de Tafel e é bastante utilizada na determinação dos parâmetros cinéticos da corrosão. Esta curva apresenta, normalmente, um ramo anódico com coeficiente angular (a) e um ramo catódico com coeficiente (b), onde:

$$a = b_a^{-1} = \frac{anF}{2,303RT} \quad [30]$$

$$b = b_c^{-1} = -\frac{(1-a)nF}{2,303RT} \quad [31]$$

Como mostrado na Figura 18, os segmentos lineares podem ser extrapolados e o seu intercepto ao eixo das abscissas fornece $\log i_0$ e, conseqüentemente, a corrente de troca, i_0 .

O comportamento de Tafel apresenta um desvio da linearidade quando o sobrepotencial aproxima-se de zero, uma vez que as reações opostas não podem ser consideradas desprezíveis (BARD e FAULKNER, 1980). Somente quando a corrente reversa torna-se insignificante em relação à direta e a corrente total é várias vezes maior que i_0 a relação de Tafel é estabelecida (STERN e GEARY, 1957).

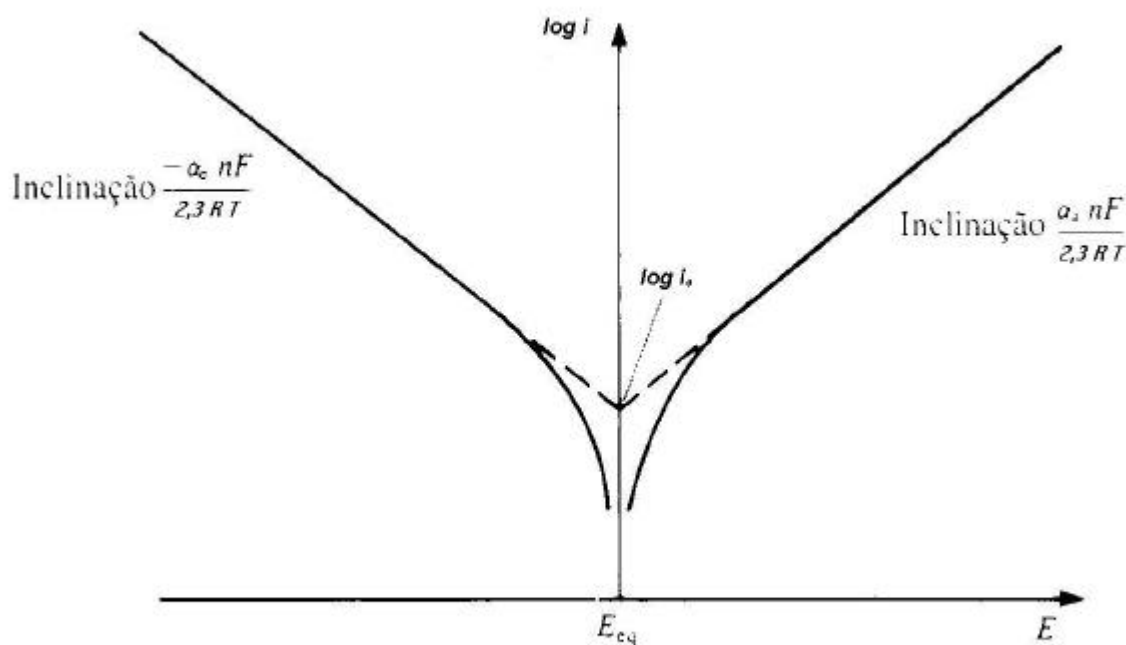


FIGURA 18. CURVA DE TAFEL
(BARD e FAULKNER, 1980)

CAPÍTULO 5

- COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO CARBETO DE TUNGSTÊNIO EM MEIO AQUOSO -

“Aprender uma coisa significa entrar em contato
com um mundo do qual não se tem a
menor idéia. É preciso ser humilde
para aprender”

Paulo Coelho

5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO CARBETO DE TUNGSTÊNIO CIMENTADO EM MEIO AQUOSO

5.1. INTRODUÇÃO

De acordo com NEVILLE e HODGKIESS (1996), GUILMANY et al. (1998) e PERRY et al. (2001) In SOUZA e NEVILLE (2003b), a utilização dos revestimentos duros em meios aquosos está limitada pela sua resistência à corrosão.

Os revestimentos cimentados possuem estruturas heterogêneas, constituídas por partículas cerâmicas duras inseridas em uma matriz metálica (cimento ou ligante), o que induz comportamentos corrosivos complexos (NEVILLE e HODGKIESS (1996), GUILMANY et al. (1998) e PERRY et al. (2001) In SOUZA e NEVILLE, 2003b).

Estes revestimentos, quando aplicados por processos de alta qualidade, são barreiras efetivas ao substrato e impedem qualquer corrosão ocorrendo na interface entre o substrato e o revestimento. Entretanto, a corrosão do próprio revestimento não é impedida. Desta forma, quando se analisa a resistência à corrosão dos revestimentos obtidos por aspersão térmica em meios corrosivos, três aspectos devem ser considerados: proteção do substrato, corrosão do próprio revestimento e interação galvânica entre o revestimento e o substrato (HOFFMAN et al. (1998) e NEVILLE e HODGKIESS (1998) In SOUZA e NEVILLE, 2003).

Para ESCHNAUER e KNY (1989 In SUTTHIRUANGWONG e MORI, 2003), os carbeto cimentados sofrem basicamente corrosão galvânica. De acordo com este princípio, ocorre um ataque preferencial à fase ligante devido ao seu maior potencial de oxidação, deixando as partículas de carbetto imunes. Desta forma, a resistência à corrosão dos carbeto está relacionada à composição da fase ligante e os carbeto sem ligante devem ser os mais resistentes. Entretanto, a ausência desta fase reduz algumas

propriedades mecânicas, como a tenacidade.

Durante a corrosão dos revestimentos de WC-Co ocorre a dissolução do ligante, resultando um esqueleto de carbeto de tungstênio na superfície que é facilmente quebrado por ação mecânica (WENTZEL e ALLEN, 1995; HUMAN e EXNER, 1996; SUTTHIRUANGWONG e MORI, 2003).

Em um recente trabalho, PERRY et al (In SOUZA e NEVILLE, 2003b) mostraram que o mecanismo de ataque dos revestimentos de WC-Co é a corrosão generalizada do cobalto, concordando, assim, com os trabalhos anteriores. Estudos conduzidos por HUMAN e EXNER (1997 In SOUZA e NEVILLE, 2003b), têm demonstrado, inclusive, que a dissolução de C e W na fase cobalto diminui significativamente a sua resistência à corrosão. Entretanto, quando cromo é adicionado ao ligante, o mecanismo de corrosão do revestimento resultante (WC-CoCr) passa a ser de natureza localizada na interface entre as fases cerâmica e metálica (SOUZA e NEVILLE, 2003b).

Estudos realizados por WENTZEL e ALLEN (1995) indicaram que as ligas WC-NiCr e WC-NiCrCo são mais resistentes à corrosão em ácido sulfúrico do que WC-Ni e WC-Co, respectivamente. Isto ocorre devido à presença de cromo que retarda o processo de corrosão e aumenta a dureza do material. O níquel é mais resistente à corrosão do que o cobalto, enquanto o cromo forma um filme protetor (KUHN e WELLWOOD (1986) In TOMLINSON e LINZELL, 1988).

Na prática, existem áreas do revestimento expostas ao meio corrosivo e em contato elétrico com áreas do substrato também expostas a este meio. Por este motivo, a natureza do substrato também determina se há risco de corrosão devido às interações galvânicas na interface substrato / revestimento (SOUZA e NEVILLE, 2003b).

À temperatura ambiente, os carbetos cimentados apresentam uma excelente resistência à corrosão em meios básicos e neutros. Já soluções fortemente ácidas, tais como ácido clorídrico e sulfúrico, podem causar corrosão severa e degradação do material. Para melhorar a resistência dos carbetos nestes meios, o entendimento da

cinética e termodinâmica da corrosão é importante.

Atualmente, o comportamento corrosivo dos carbetos “cimentados” tem sido intensivamente investigado através de testes de imersão e investigações eletroquímicas (SUTTHIRUANGWONG e MORI, 2003). As técnicas eletroquímicas são extremamente sensíveis e podem fornecer informações sobre os mecanismos de corrosão. A técnica de voltametria cíclica, por exemplo, tem sido utilizada na determinação da contribuição relativa do revestimento e do substrato na corrosão global (ASHARY e TUCKER, 1991).

5.2. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO WC-Co EM MEIO ÁCIDO

TOMLINSON e LINZELL (1988) estudaram o comportamento eletroquímico de compostos de carbeto de tungstênio com matriz de cobalto e níquel através da técnica de polarização anódica. A solução utilizada foi uma mistura de H_2SO_4 0,01M e Na_2SO_4 0,99M com $\text{pH} = 2,55$.

Inicialmente, estes pesquisadores analisaram o comportamento do cobalto, do níquel e do tungstênio puros. As curvas de polarização potenciodinâmicas são apresentadas na figura abaixo:

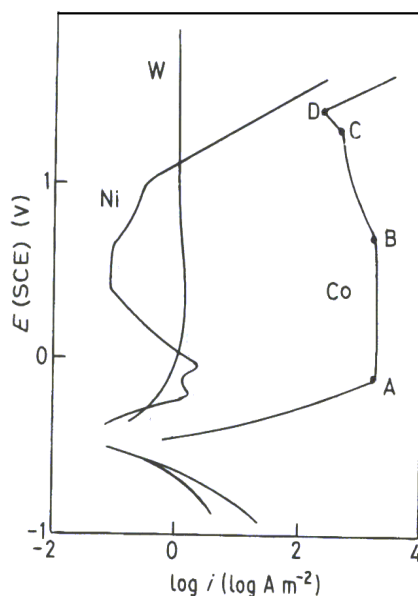


FIGURA 19. CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO COBALTO, NÍQUEL E TUNGSTÊNIO PUROS EM SOLUÇÃO DE H_2SO_4 0,01M + Na_2SO_4 0,99 M (TOMLINSON e LINZELL, 1988)

Com relação ao cobalto, verificou-se a dissolução do eletrodo até o potencial representado pelo ponto A. Durante a dissolução do cobalto foi observada a coloração rósea da solução próxima à superfície do eletrodo que desapareceu gradualmente à medida que a superfície foi sendo progressivamente coberta por um filme preto (região passiva entre A e B). Segundo OHTSUKA e SATO (1981 **In** TOMLINSON e LINZELL, 1988), filmes anódicos formados sobre o cobalto consistem de uma camada interna de CoO e uma externa de composição variável ($\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$), dependendo do potencial. Em relação ao níquel, a forma da curva e a baixa corrente de passivação foram relacionadas ao excelente comportamento passivo do níquel. Já o tungstênio apresentou um comportamento passivo e a condutividade eletrônica do filme foi suficientemente baixa para impedir a oxidação da solução. Neste caso, a estabilidade da região passiva em uma grande faixa de potencial foi atribuída à formação de um filme de WO_3 . Através destas curvas, pôde-se concluir que, no meio em questão, a passivação do níquel, do tungstênio e do cobalto foi excelente, boa e nula, respectivamente.

Posteriormente, TOMLINSON e LINZELL (1988) analisaram o comportamento do carbeto de tungstênio contendo 6 e 11 % em massa de cobalto. As curvas de polarização anódica são apresentadas na Figura 20.

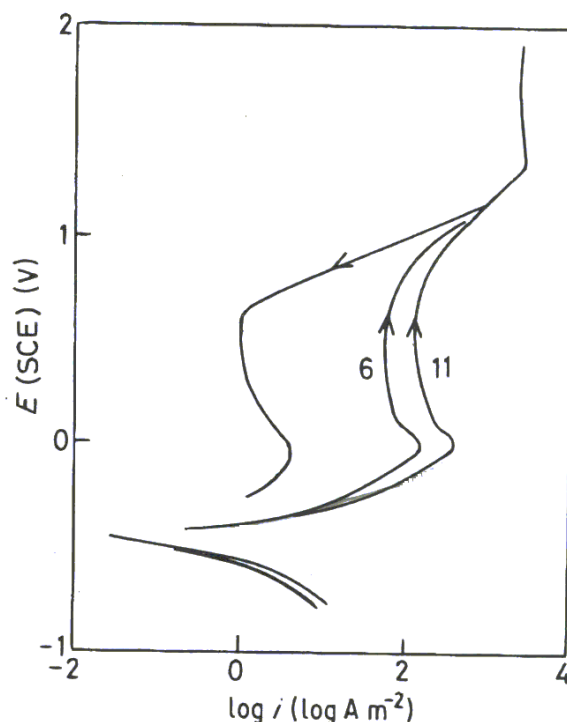


FIGURA 20. CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO WC COM 6 E 11 % EM MASSA DE COBALTO EM SOLUÇÃO DE H_2SO_4 0,01M + Na_2SO_4 0,99 M (TOMLINSON e LINZELL, 1988)

De maneira geral, mostraram que o comportamento de polarização do WC-Co reflete, principalmente, o comportamento do ligante e este segue a alta dissolução do cobalto puro. Além disso, verificaram que o tungstênio dissolvido induzia uma pequena quantidade de passivação na varredura anódica e que o filme formado em altos potenciais apresentava um elevado grau de proteção durante a varredura reversa, em baixos potenciais. Por este motivo, a curva de polarização apresentou uma substancial passivação na varredura catódica. Além disso, baixas quantidades de carbono dissolvidas no ligante formavam um filme mais protetor. O filme estável formado em altos potenciais foi atribuído ao WO_3 .

O trabalho apresentado posteriormente por HUMAN e EXNER (1996) foi similar ao de TOMLINSON e LINZELL (1988). Estes pesquisadores estudaram o comportamento corrosivo do carbeto de tungstênio com cobalto, em solução de ácido sulfúrico, através da técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica. Neste trabalho, avaliaram as propriedades corrosivas de ligas contendo 6 a 15% (em massa) de cobalto e WC com tamanho de grão entre 1 e 5 μm .

Para tanto, analisaram, inicialmente, o comportamento eletroquímico do cobalto e do carbeto de tungstênio puros.

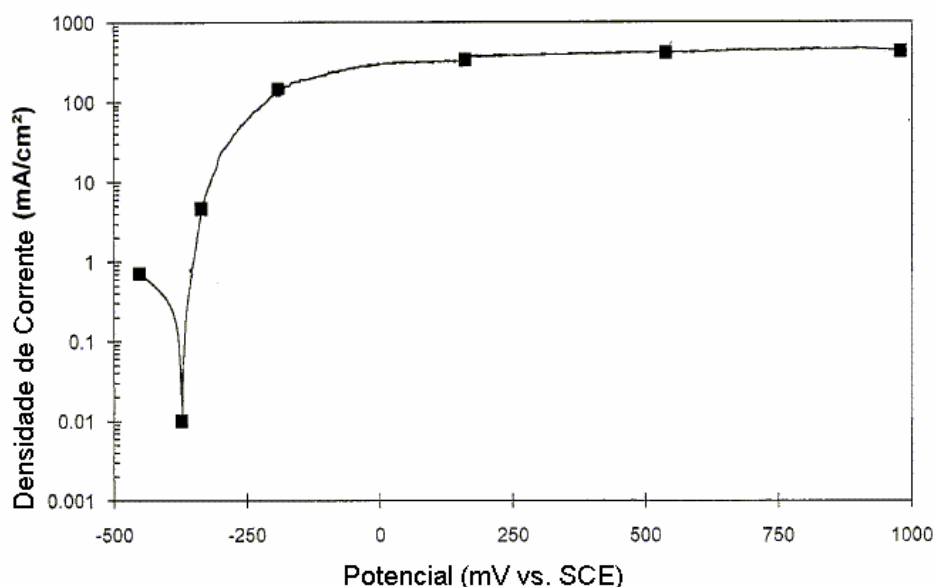


FIGURA 21. CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO COBALTO PURO EM MEIO ÁCIDO (HUMAN e EXNER, 1996)

A Figura 21 apresenta a curva de polarização do cobalto puro obtida por HUMAN e EXNER (1996). Como se pode verificar, no início, as densidades de corrente anódica e catódica aumentaram exponencialmente com o aumento de potencial. De acordo com KAESCHE (1985 **In** HUMAN e EXNER, 1996) este comportamento indica um controle por ativação.

Os coeficientes angulares de Tafel anódico e catódico encontrados foram 22 mV e 150 mV, respectivamente, e o potencial de corrosão foi -370 mV. O cobalto não

apresentou um pico de passivação definido.

Com base em DONALDSON e GERHARTZ (1986 In HUMAN e EXNER, 1996), a coloração rosa da solução, após a polarização, neste trabalho foi atribuída aos íons cobalto dissolvidos formando $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Já a Figura 22 mostra o comportamento do carbeto de tungstênio puro.

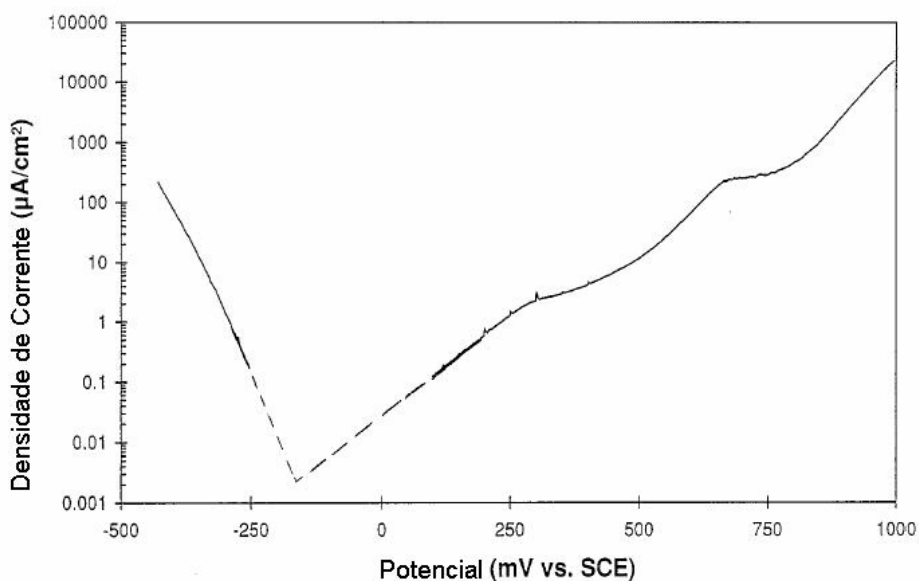


FIGURA 22. CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO CARBETO DE TUNGSTÊNIO PURO EM MEIO ÁCIDO (HUMAN e EXNER, 1996)

Neste caso, a densidade de corrente catódica diminuiu exponencialmente com o aumento do potencial, mostrando um controle por ativação. O coeficiente angular de Tafel catódico encontrado foi -60 mV . Por extrapolação, obteve-se um potencial de corrosão de -150 mV e coeficiente angular anódico de 140 mV . A densidade de corrente anódica aumentou exponencialmente até aproximadamente 280 mV . Após, um breve patamar se formou e, em seguida, a densidade de corrente voltou a aumentar. Por volta de 650 mV , a densidade de corrente permaneceu constante por cerca de 100 mV e, então, voltou a aumentar novamente.

Em seguida, foi estudado o comportamento eletroquímico do WC-Co e a Figura

23 mostra curvas de polarização anódica desta liga.

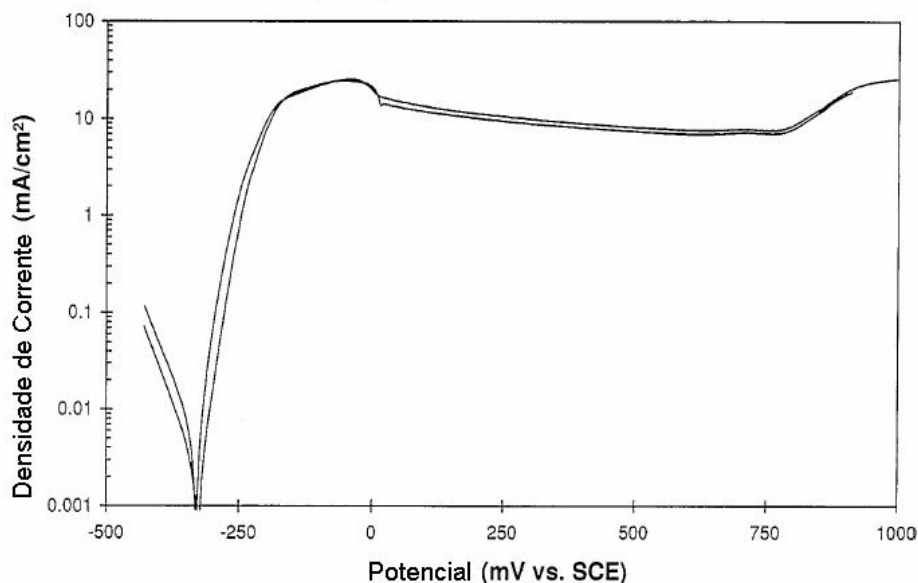


FIGURA 23. CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA DE WC-Co EM MEIO ÁCIDO (HUMAN e EXNER, 1996)

Para o carbeto de tungstênio com matriz metálica de cobalto, aumentando-se o potencial acima do E_{corr} , a densidade de corrente anódica aumentou exponencialmente. Em cerca de -250 mV, a taxa de aumento caiu e uma densidade de corrente máxima foi obtida. Após, a corrente diminuiu. Além deste potencial, a corrente passou a ser independente do potencial e um patamar, ou uma região pseudo-passiva, desenvolveu-se. Acima de 800 mV, a corrente passou a aumentar novamente. Este aumento foi atribuído à oxidação do WC e não à evolução de oxigênio.

Com este trabalho, HUMAN e EXNER (1996) demonstraram que a região do ligante comportava-se como uma liga uniforme de Co(W,C) e que as características de polarização das diversas ligas de WC-Co eram bastante similares. Os resultados das medidas de polarização mostraram que todos os compostos de WC-Co corroíam ativamente em solução de ácido sulfúrico 1N, com densidade de corrente de corrosão entre $0,015$ e $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$. Além disso, até cerca de 800 mV em relação ao eletrodo de calomelano saturado, as correntes de corrosão foram atribuídas à oxidação do cobalto e,

quanto maior a quantidade de cobalto, maior foi a densidade de corrente obtida. Acima deste valor, a densidade de corrente de corrosão foi atribuída à oxidação do carvão de tungstênio (HUMAN e EXNER, 1996).

Em outro trabalho, HUMAN et al. (1998) investigaram o comportamento corrosivo de ligas de Co(W,C), em meio fortemente ácido. Estas ligas representavam a fase ligante do WC-Co.

As curvas de resistência de polarização obtidas neste trabalho são mostradas na Figura 24 e os parâmetros de corrosão eletroquímica estão listados na Tabela 5.

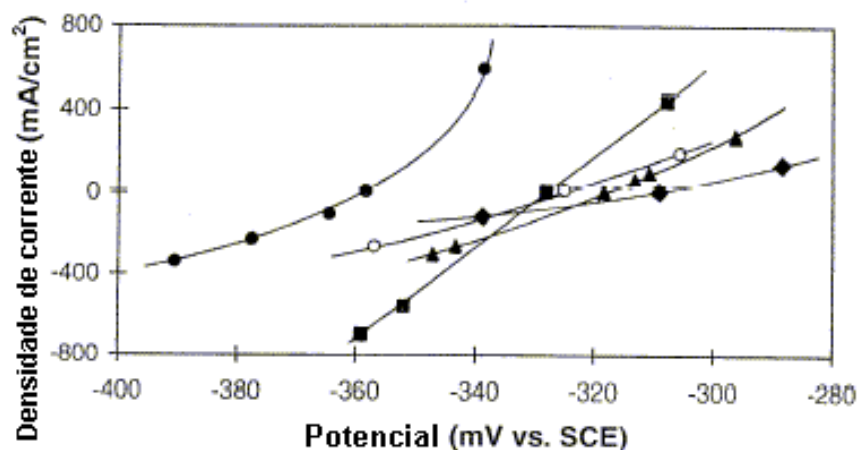


FIGURA 24. CURVAS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO COBALTO PURO (●) E DAS LIGAS: 4W02C (■), 4W15C (▲), 8W002C(◆) E 8W025C (○) EM MEIO ÁCIDO (HUMAN et al., 1998)

TABELA 5. PARÂMETROS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA DE LIGAS DE Co(W,C) EM MEIO DE H_2SO_4 1N

Liga	E_{corr} mV	E_{pp} mV	i_{cc} mA cm ⁻²	b_c mV	b_a mV	B MV	R_p Ω	i_{corr} mA cm ⁻²
Co puro	- 372	-	280	150	22	8,33	43	0,20
Co (4%W 0,02%C)	- 325	-50	156	140	33	11,6	43	0,27
Co (4%W 0,15%C)	- 305	- 10	90	98	25	8,65	181	0,05
Co (8%W 0,002%C)	- 320	-70	125	109	29	9,95	85	0,12
Co (8%W 0,025%C)	- 315	-50	128	94	30	9,87	80	0,12

E_{corr} – potencial de corrosão; E_{pp} – potencial de passivação primário; i_{cc} – densidade de corrente crítica; b_c e b_a – coeficiente de Tafel catódico e anódico; B – constante de Stern-Geary; R_p – resistência de polarização; i_{corr} – corrente de corrosão.

(HUMAN et al., 1998)

Com estes dados, os pesquisadores concluíram que pequenas adições de tungstênio e carbono ao cobalto provocavam o deslocamento do potencial de corrosão para potenciais mais positivos e uma redução das densidades de corrente crítica e de corrosão. O deslocamento do potencial de corrosão foi atribuído à diminuição da densidade de corrente de troca, sem variação dos coeficientes de Tafel.

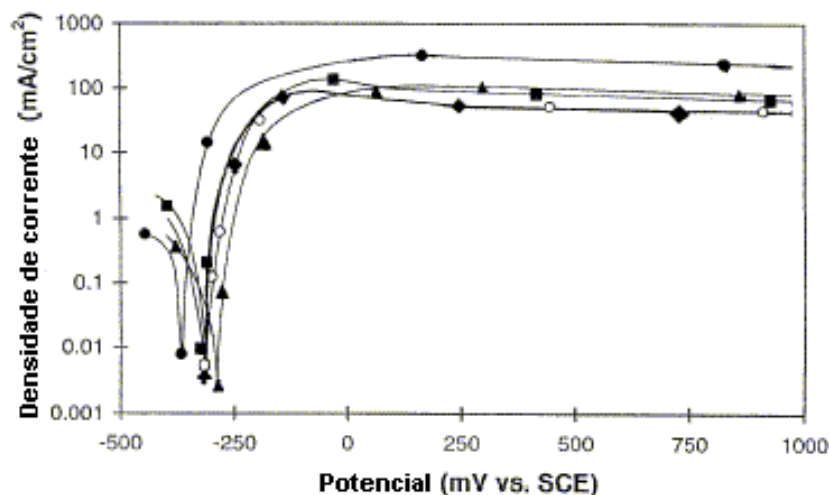


FIGURA 25. CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO COBALTO PURO (●) E DAS LIGAS: 4W02C (■), 4W15C (▲), 8W002C (◆) E 8W025C (○) EM MEIO ÁCIDO
(HUMAN et al., 1998)

Na Figura 25 têm-se as curvas de polarização obtidas para o cobalto puro e

para as ligas Co(W,C). HUMAN et al. (1998) verificaram que todas as curvas apresentavam uma densidade de corrente máxima, após a qual havia uma diminuição da corrente até um valor constante. Este comportamento foi atribuído à formação das camadas observadas visualmente.

Desta forma, a diminuição da densidade de corrente por volta de -50 mV foi atribuída à reação 4 já descrita no capítulo 3:



GHANDEHARI (1980 In HUMAN et al., 1998) sugeriu que o óxido de tungstênio formado era solúvel e, portanto, não se precipitava sobre a superfície. Esta hipótese, entretanto, foi considerada improvável porque adições de tungstênio tinham um considerável efeito sobre a formação do filme.

Na presença de cobalto, a formação de óxidos mistos de tungstênio e cobalto foi atribuída à seguinte equação:



confirmada por testes de corrosão em alta temperatura do Co-W.

A solução de teste utilizada na polarização das ligas não adquiriu coloração rosa, como observado para o cobalto, indicando uma significativa diminuição da quantidade de cobalto dissolvido.

Com os dados da polarização anódica, os pesquisadores puderam concluir que o cobalto e as ligas Co(W,C) não passivavam em solução de H_2SO_4 1N. A formação de óxido de tungstênio ou óxidos mistos resultaram em um comportamento do tipo passivo caracterizado pela densidade de corrente independente do potencial, mas relativamente alta (cerca de 50 mA cm^{-2}). Além disso, concluíram que o crescimento do filme ocorria na interface entre o metal e a camada de corrosão e que a corrosão era controlada pela queda ôhmica através da camada (HUMAN et al., 1998).

De acordo com GHANDEHARI (1980) e HUMAN e EXNER (1988) In SUTTHIRUANGWONG e MORI (2003), o comportamento eletroquímico do carbeto de tungstênio está dividido em três regiões: ativa, pseudopassiva e transpassiva.

A Figura 26 mostra o comportamento potenciodinâmico do cobalto e do carbeto de tungstênio em solução de H_2SO_4 1N.

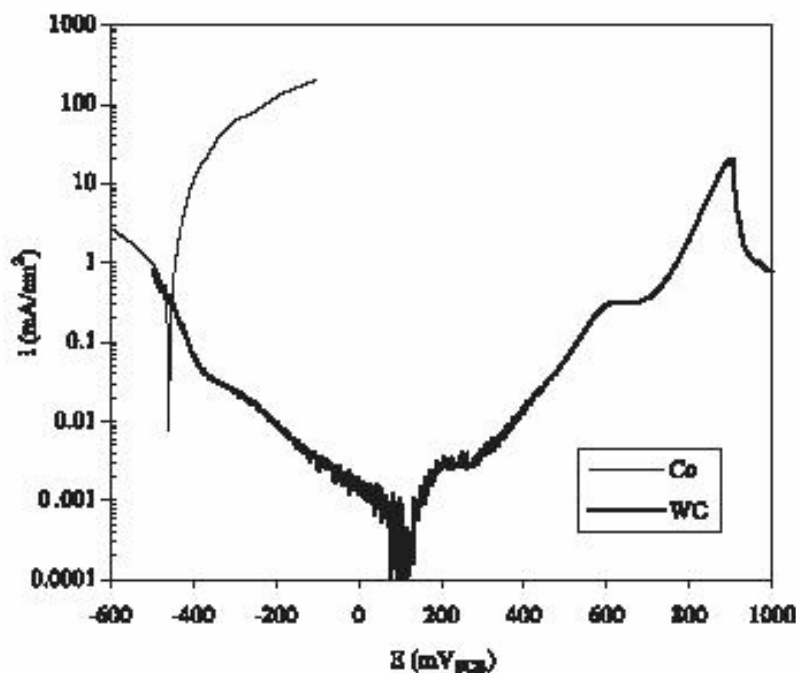


FIGURA 26. CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO Co E DO WC EM SOLUÇÃO AERADA DE H_2SO_4 1N (SUTTHIRUANGWONG e MORI, 2003)

Para o cobalto, foi obtido um potencial de corrosão de -460 mV e constantes de Tafel, catódica e anódica, iguais a 225 e 40 mV, respectivamente. O potencial de corrosão do carbeto de tungstênio foi 110 mV, logo, esta substância tem um potencial de corrosão mais nobre do que o cobalto. As constantes de Tafel encontradas para este composto foram 300 e 102 mV.

Assim como no trabalho de HUMAN e EXNER (1996), pode ser visualizado na Figura 26 que a densidade de corrente do cobalto aumentou com o sobrepotencial anódico na faixa inteira de potencial. Com relação à curva do carbeto de tungstênio puro,

o comportamento também foi similar ao do trabalho de HUMAN e EXNER (1996). Entretanto, as curvas de SUTTHIRUANGWONG e MORI (2003) mostram uma pequena diferença no potencial dos patamares e na região de alto sobrepotencial anódico, sendo observada uma significativa diminuição da densidade de corrente acima de 900 mV.

Neste trabalho, SUTTHIRUANGWONG e MORI (2003) mostraram que apesar da pouca influência do oxigênio sobre o comportamento anódico do carbeto de tungstênio com cobalto, ele deslocou levemente o potencial de corrosão da liga para valores mais nobres, devido ao seu maior potencial de redução. O ácido clorídrico mostrou-se, também, mais agressivo ao WC-Co do que o ácido sulfúrico. Além disso, quanto maior a quantidade de cobalto na liga, menor foi a resistência à corrosão.

Com relação ao comportamento eletroquímico do WC-Co na região ativa observou-se um controle do processo por ativação, nas soluções desaeradas, e controle misto (ativação e difusão), nas aeradas. O comportamento pseudopassivo foi atribuído ao aumento do caminho de difusão dos íons cobalto. Isto porque, após a dissolução do cobalto, os íons Co^{2+} precisavam sair de dentro do esqueleto poroso de carbeto de tungstênio, processo este mais lento que a difusão livre e a convecção. Desta forma, a corrente diminuiu como consequência da dificuldade de difusão. Este comportamento também podia ter sido atribuído ao processo de precipitação, nos casos em que a quantidade de tungstênio dissolvido no ligante fosse maior. A região transpassiva ocorreu acima de 700 mV (versus ECS). Nesta região, a oxidação do carbeto de tungstênio tornou-se significativa e provocou um aumento da densidade de corrente. Acima de 900 mV, a corrente diminuiu drasticamente devido à formação de um produto de corrosão, provavelmente, de óxido de tungstênio (WO_3) na superfície externa do esqueleto de carbeto resultante. Foi considerado que este produto agia como uma barreira retardando a possibilidade dos íons cobalto difundirem para fora do esqueleto. Além disso, a condutividade elétrica do óxido mostrou-se muito baixa (SUTTHIRUANGWONG e MORI, 2003).

5.3. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO WC-Co EM MEIO SALINO

ASHARY e TUCKER (1991) avaliaram o comportamento eletroquímico de revestimentos de WC-Co obtidos por detonação, sobre três diferentes substratos: Inconel (IN 625), aço inox 304 e aço carbono 4340, em solução de NaCl 3,56%. Estes pesquisadores concluíram que a corrosão destes revestimentos era dominada pela corrosão de partículas ricas em ferro. Além disso, não ocorria nenhuma corrosão significativa dos substratos.

BJORDAL et al. (1995) estudaram o efeito combinado da corrosão eletroquímica com erosão mecânica, em revestimentos de carbetto de tungstênio (83WC 17Co) obtidos por HVOF. Para tanto, os ensaios de erosão e corrosão foram realizados em água do mar sintética (pH = 8,2) contendo 0,25% de areia de sílica.

Neste estudo, a taxa de perda de massa total das amostras foi determinada por medidas de perda de massa e a perda de material devido à corrosão por medidas eletroquímicas (resistência de polarização linear). A corrente de corrosão foi calculada pela equação de Stern-Geary e, desta, foi obtida a taxa de corrosão, ou seja:

$$taxa_de_corrosão \propto I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)R_p} \quad [33]$$

Para determinar a taxa de erosão pura, os corpos-de-prova foram expostos ao meio, sob proteção catódica, em testes separados. O potencial utilizado garantia a não corrosão do material e, desta forma, toda perda de massa pôde ser inteiramente associada ao processo erosivo.

Para o revestimento estudado, obteve-se uma diferença (D) entre a perda de massa total (T) e a soma das perdas de massa devido à corrosão (C) e à erosão (E), ou seja, $D = T - C - E$, mostrando a sinergia entre os mecanismos de corrosão e erosão.

Assim, foi mostrado que o cobalto apresenta baixa resistência à corrosão no meio estudado e pôde ser concluído que os revestimentos de WC-Co obtidos por HVOF não são recomendados para proteção ao desgaste em água do mar (BJORDAL et al., 1995).

COLLAZO et al. (1999) estudaram apenas o comportamento corrosivo de revestimentos de WC-Co em água do mar artificial (ASTM D-1141). Os revestimentos foram preparados pela técnica de HVOF e as condições de aspersão (energia e distância da pistola à peça) foram variadas com o objetivo de obter revestimentos com porosidade diferente e mesma espessura.

Curvas da evolução do potencial de corrosão e da corrente galvânica com o tempo de imersão dos corpos-de-prova indicaram a existência de dois processos envolvidos na corrosão dos revestimentos estudados. O estágio inicial foi atribuído ao preenchimento dos poros pelo eletrólito. Neste estágio, revestimentos com maior porosidade tiveram processos mais rápidos. O efeito galvânico entre o aço e o revestimento, devido à diferença de potencial entre os dois materiais, provocou uma acidificação local no poro que levou à diminuição do efeito galvânico e ao aumento da corrosão ácida do substrato.

Os resultados apresentados neste artigo mostram que a capacidade protetora dos revestimentos de WC-Co sobre aço depende, principalmente, da sua porosidade. Além disso, quando o eletrólito entra em contato com a superfície do aço deve ocorrer uma acidificação local e a presença de íons cloreto nesta região deve inibir a passivação do aço e a corrosão deve ocorrer (COLLAZO et al., 1999).

5.4. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO WC-CoCr EM MEIO SALINO

PERRY et al. (2001) avaliaram as taxas e os mecanismos de corrosão dos revestimentos de WC-CoCr, sem a influência do substrato. Os revestimentos estudados foram obtidos pelo processo HVOF e foram avaliados em solução salina (3,5% de NaCl), estática e sob fluxo, contendo ou não partículas sólidas. A densidade de corrente de corrosão foi obtida por extrapolação de Tafel e as taxas de corrosão foram calculadas através da Lei de Faraday. Além disso, a corrosão foi monitorada pela técnica de impedância.

Estes pesquisadores mostraram que o processo corrosivo dos revestimentos de carbetto de tungstênio com matriz de CoCr está concentrado na interface entre as fases cerâmica e metálica, região bastante susceptível à corrosão micro-galvância e / ou por frestas. Além disso, o ataque eletroquímico deve ocorrer predominantemente na fase metálica, devido à pequena taxa de corrosão do WC. Com a corrosão da matriz, as partículas de WC ficam soltas e se desprendem, deixando pequenos buracos na superfície do revestimento. Um esquema da curva de polarização anódica destes revestimentos, à temperatura de 18 °C e em condição estática, pode ser visualizado na Figura 27. Como pode ser observado, o comportamento eletroquímico do WC-CoCr não é nem ativo, nem passivo.

Em temperaturas acima de 18 °C, as curvas de polarização obtidas por PERRY et al., (2001) mostraram um comportamento tipicamente ativo. Nestes casos, o ataque foi atribuído a regiões localizadas e aleatórias da matriz. Em condições de fluxo, a taxa de corrosão encontrada foi levemente superior, devido à suscetibilidade do revestimento à corrosão induzida por fluxo. Neste caso, nenhum dano mecânico foi visualizado. Em condições de fluxo com até 500 mg l⁻¹ de partículas sólidas, a taxa de corrosão não foi afetada significativamente. Sendo assim, em termos da taxa de corrosão, a temperatura é o principal fator a ser considerado e não o processo erosivo (PERRY et al., 2001).

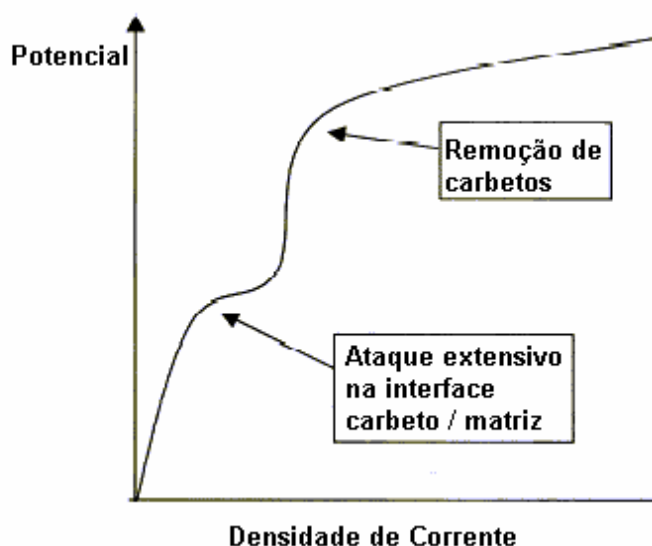


FIGURA 27. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO OS MECANISMOS DE CORROSÃO DO REVESTIMENTO WC-CoCr EM SOLUÇÃO DE NaCl APÓS POLARIZAÇÃO ANÓDICA A 18 °C (PERRY et al., 2001)

SOUZA e NEVILLE (2003a) também avaliaram revestimentos de WC-CoCr em meio de NaCl 3,5% contendo ou não partículas sólidas. Entretanto, os revestimentos utilizados por estes pesquisadores foram obtidos por Super D-GunTM. Estes pesquisadores utilizaram análises eletroquímicas em conjunto com análises de perda de massa para determinar a perda de massa total e as contribuições isoladas da corrosão pura e da erosão.

Segundo SOUZA e NEVILLE (2003a), estes revestimentos possuem uma microestrutura mais complexa do que quando obtidos por HVOF. Análises do revestimento mostraram evidências de decarburização da liga, levando à formação de outras formas de carbeto de tungstênio, como exemplo: $(W,Cr)_2C$ e $WC_{(1-x)}$. Além disso, foi detectada a presença da fase amorfa Co_3W_3O representando a dissolução do Co, além de uma quantidade de Co residual.

A curva de polarização obtida à temperatura de 18 °C mostra o mesmo comportamento do estudo de PERRY et al. (2001). Como já mencionado, a primeira

quebra de potencial está relacionada à corrosão localizada na interface carbetto – metal e a segunda, à corrosão localizada (pite) da matriz CoCr.

SOUZA e NEVILLE (2003a) determinaram a taxa de corrosão dos revestimentos, em potenciais próximos ao potencial de corrosão, através da técnica de extrapolação de Tafel. O valor encontrado nos testes realizados em condições estáticas foi de $1,3 \mu\text{A cm}^{-2}$. Este valor extremamente baixo foi relacionado à baixa atividade eletroquímica das fases $(\text{W,Cr})_2\text{C}$ e $\beta - \text{WC}_{(1-x)}$. A corrosão foi atribuída, principalmente, à dissolução da fase Co. Entretanto, esta taxa de corrosão foi aumentada por um fator de 4,46 para condições de fluxo com 200 mg/l de sólidos e 16,8 para 500 mg/l de sólidos.

Da mesma forma, medidas de polarização linear forneceram um valor de R_p de 3500Ω para condições estáticas e cerca de 1500Ω para condições de fluxo com 100 mg/l de partículas sólidas. Como se pode notar, há uma queda significativa. Entretanto, para quantidades superiores a 200 mg/l, R_p tornou-se muito menos dependente da carga de partículas sólidas.

Como é de conhecimento, o Cr presente nos revestimentos forma o óxido de cromo (Cr_2O_3) que impede uma transferência de carga substancial. Quando partículas sólidas estão presentes na corrente líquida, este óxido passivo é removido e a corrosão pode ocorrer.

Assim, foi mostrado que para condições de fluxo com partículas sólidas, o dano foi causado principalmente pelo processo erosivo e o efeito do processo erosivo sobre a corrosão foi significativo.

Concluindo, em revestimentos WC-CoCr obtidos por Super D-GunTM, o efeito do processo erosivo sobre a corrosão é significativo, ao contrário do que ocorre nos mesmos revestimentos aplicados por HVOF, onde o dano é dominado pela corrosão e pelos processos relacionados (sinergia) à corrosão (SOUZA e NEVILLE, 2003a).

5.5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO WC-CrNi EM MEIO SALINO

ASHARY e TUCKER (1991) avaliaram o comportamento eletroquímico de revestimentos de WC-NiCr obtidos por detonação, sobre três diferentes substratos: Inconel (IN 625), aço inox 304 e aço carbono 4340, em solução de NaCl 3,56%. Estes pesquisadores mostraram que o revestimento apresenta corrosão preferencial de algumas fases. Além disso, os revestimentos aplicados sobre aço inox apresentaram corrosão localizada do substrato, devido à presença de porosidade passante.

SOUZA e NEVILLE (2003b) estudaram as características de corrosão (taxas e mecanismos) de revestimentos de WC-CrNi em meio salino. Os revestimentos estudados foram aplicados por HVOF e tinham porosidade inferior a 1,5%.

Estes pesquisadores realizaram testes de polarização anódica potencioestática em solução de NaCl 3,5% e nas temperaturas de 18, 30, 50, 70 e 90 °C. A taxa de corrosão foi determinada pela técnica de extrapolação de Tafel. Para tanto, foi utilizada apenas a região entre o potencial de corrosão e o sobrepotencial de 300 mV. Com o restante da curva de polarização obtiveram informações sobre os mecanismos de corrosão.

As principais fases dos revestimentos estudados são WC e W_2C . O estudo demonstrou que, no meio em questão, o revestimento WC-CrNi apresenta uma boa resistência à corrosão até a temperatura de aproximadamente 80 °C. Além disso, o ataque corrosivo parece estar localizado nas regiões adjacentes ao WC, no lado do metal (CrNi). Também foram observadas profundas trincas entre estas fases.

Como conclusão, o WC-CrNi é adequado para ser usado como revestimento do aço inox para usos em água do mar (SOUZA e NEVILLE, 2003b).

5.6. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE WC-Co E WC EM MEIO ALCALINO

ASHOK et al. (1981) estudaram a estabilidade eletroquímica de eletrodos de carbeto de tungstênio puro e com cobalto em solução de KOH 1M. Estes pesquisadores mostraram que o cobalto é razoavelmente estável quando passivado por um óxido em soluções alcalinas. O WC-Co também apresenta um comportamento estável entre os potenciais de 0 e 0,7 V (*versus* eletrodo de hidrogênio reversível) em soluções aquosas de KOH 1M desaeradas. A presença de uma superfície de passivação é indicada. Entretanto, acima do limite anódico, forte corrosão do cobalto é observada. Já o WC puro mostrou taxas de corrosão bastante elevadas e dissolução anódica no meio em estudado.

5.7. DIAGRAMAS DE POURBAIX

O diagrama de Pourbaix é uma representação do potencial de equilíbrio do metal e dos seus possíveis compostos em função da atividade dos íons hidrogênio (H^+) em solução. As linhas do diagrama que dividem as áreas de estabilidade das diferentes fases são derivadas da equação de Nernst [12]. Estas linhas estabelecem as zonas de estabilidade termodinâmica do metal e dos vários compostos que podem ser formados, tais como: óxidos, hidróxidos etc. e auxiliam na compreensão da termodinâmica da transição do estado ativo ao passivo. O diagrama de Pourbaix fornece informações sobre as zonas de imunidade, de dissolução ou de passivação de um metal em um dado intervalo de potencial e pH. Entretanto, com relação às zonas de dissolução, nenhuma predição pode ser feita sobre as taxas de corrosão (POURBAIX, 1974 e JONES, 1992).

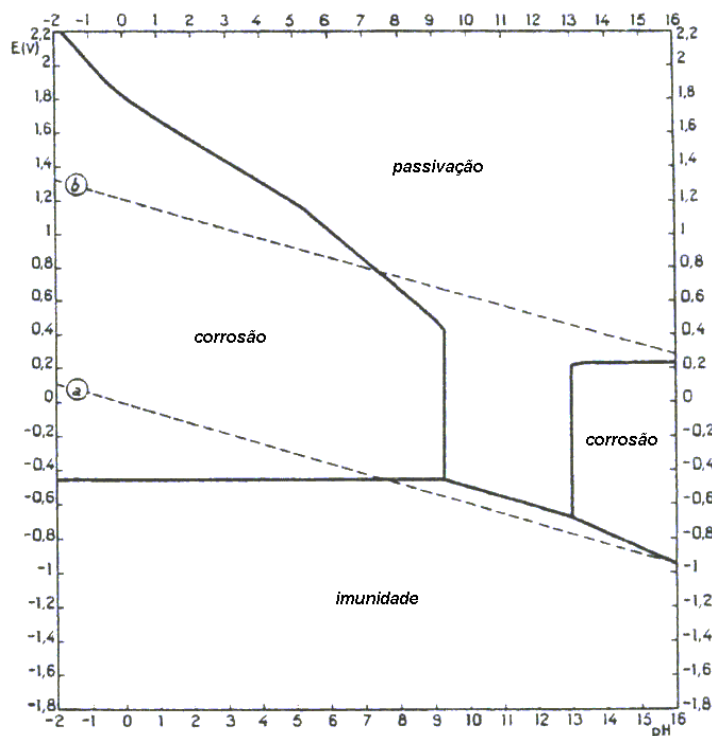


FIGURA 29. DIAGRAMA DE POURBAIX MODIFICADO PARA O SISTEMA Co-H₂O (POURBAIX, 1974)

Com base nos diagramas acima, pode-se verificar que a resistência à corrosão do cobalto em soluções aquosas, sem substâncias complexantes, depende do pH.

De acordo com os diagramas anteriores, na presença de oxigênio, o cobalto corrói ativamente em meio ácido e a formação de óxidos ocorre em pH's em torno de 7. Numerosos óxidos de cobalto são termodinamicamente estáveis e a oxidação das camadas de óxidos formadas é provável (MORRAL, 1969 In HUMAN et al., 1998). Na ausência de oxigênio, o cobalto é imune em pH's acima de 7. Em eletrólitos oxidantes, o cobalto pode estar no estado ativo ou passivo dependendo do tipo e concentração do eletrólito, da densidade de corrente e da temperatura (BETTERIDGE, 1979 In HUMAN et al., 1998). GÖHR e KRÜGER (1966 In HUMAN et al., 1998) mostraram em seus trabalhos que com a polarização do cobalto, o Co(OH)₂ inicialmente forma-se sobre a superfície do metal. Em um potencial de 60 mV versus ECS, o cobalto é oxidado para formar Co₃O₄. Acima de 360 mV versus ECS, Co₃O₄ não é mais estável e é reduzido a

Co(OH)_2 ou CoO (HUMAN et al., 1998).

5.7.2. Níquel

A Figura 30 é um diagrama potencial – pH para o sistema níquel – água à temperatura de 25 °C.

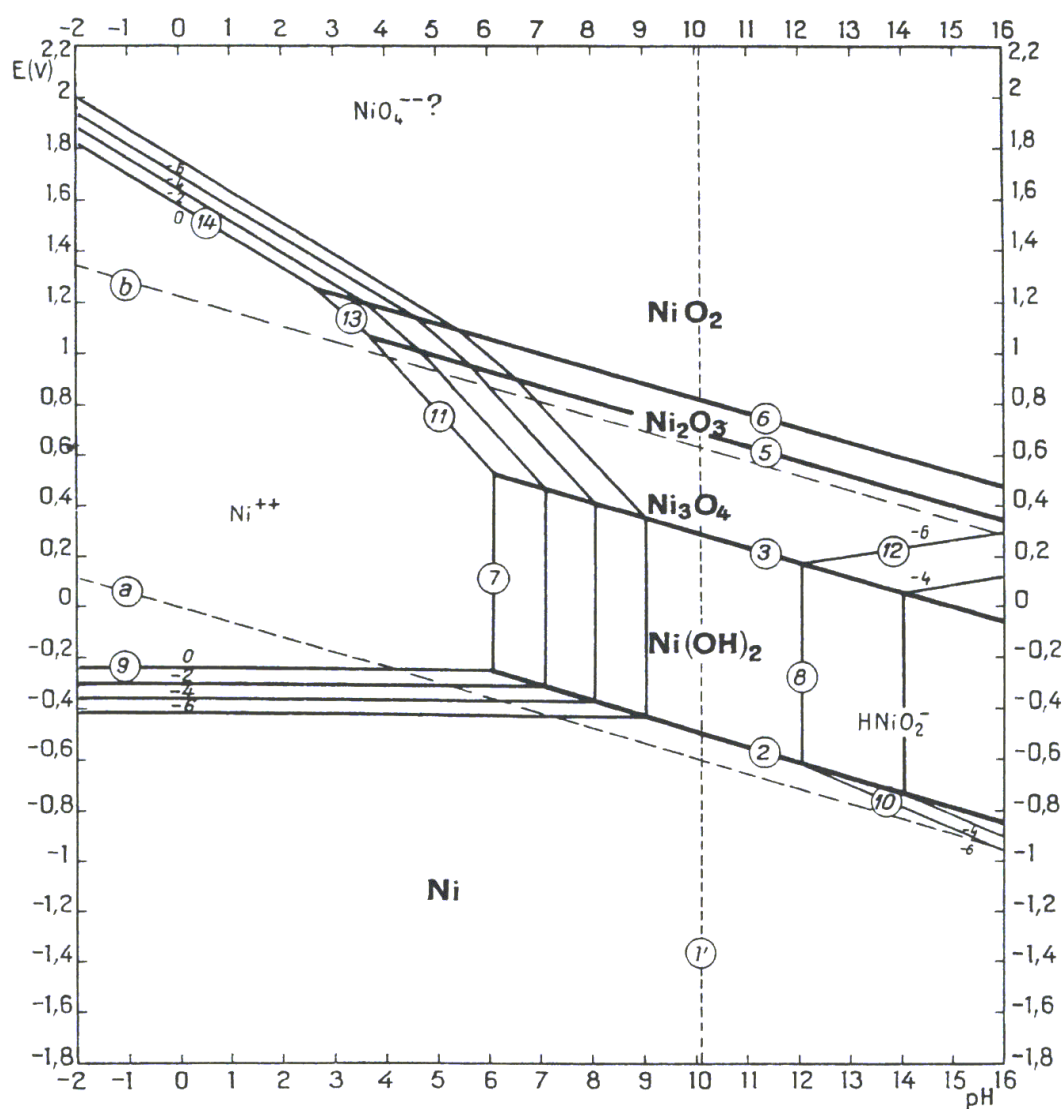


FIGURA 30. DIAGRAMA DE POURBAIX DO SISTEMA Ni – H₂O À 25 °C
(POURBAIX, 1974)

Este diagrama é válido apenas para soluções aquosas sem substâncias com as quais o níquel pode formar complexos solúveis ou sais insolúveis.

De acordo com a Figura 30, o Ni(OH)_2 é uma substância termodinamicamente estável em água ou em soluções neutras ou levemente alcalinas, livres de agentes oxidantes ou redutores. Em soluções muito alcalinas, esta substância dissolve-se em íons HNiO_2^- . A oxidação destes íons, em meio alcalino, pode formar Ni_3O_4 , Ni_2O_3 e NiO_2 .

Ainda segundo este diagrama, em soluções sem agentes complexantes e oxidantes, o níquel não deve sofrer corrosão em meios neutros e alcalinos e deve corroer levemente em soluções ácidas. Já em soluções ácidas ou muito alcalinas contendo agentes oxidantes, o níquel é bastante corroído. Soluções oxidantes neutras ou levemente alcalinas formam uma camada de óxido sobre a superfície do níquel.

Estas predições estão apenas parcialmente em concordância com os dados experimentais do sistema níquel – água. Assim, observa-se experimentalmente que nos casos em que a solução utilizada não contém agentes oxidantes e na ausência de qualquer polarização anódica, ou seja, na ausência de ação oxidante, o níquel é bastante corroído em todos os valores de pH e não apenas em soluções neutras e alcalinas. Isto ocorre, provavelmente, devido à grande irreversibilidade da reação de corrosão do níquel: $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$.

A International Nickel Company considera que o níquel corrói levemente em soluções muito alcalinas contendo oxigênio. Por exemplo, em soluções de NaOH com pH de 12,7, a taxa de corrosão à temperatura ambiente varia de 0,001 mm/ano (imersão permanente) a 0,01 mm/ ano (imersão intermitente).

A Figura 31, embora ainda muito aproximada, expressa as condições reais de corrosão, passividade e imunidade do níquel, em soluções sem íons cloreto, à temperatura de 25 °C.

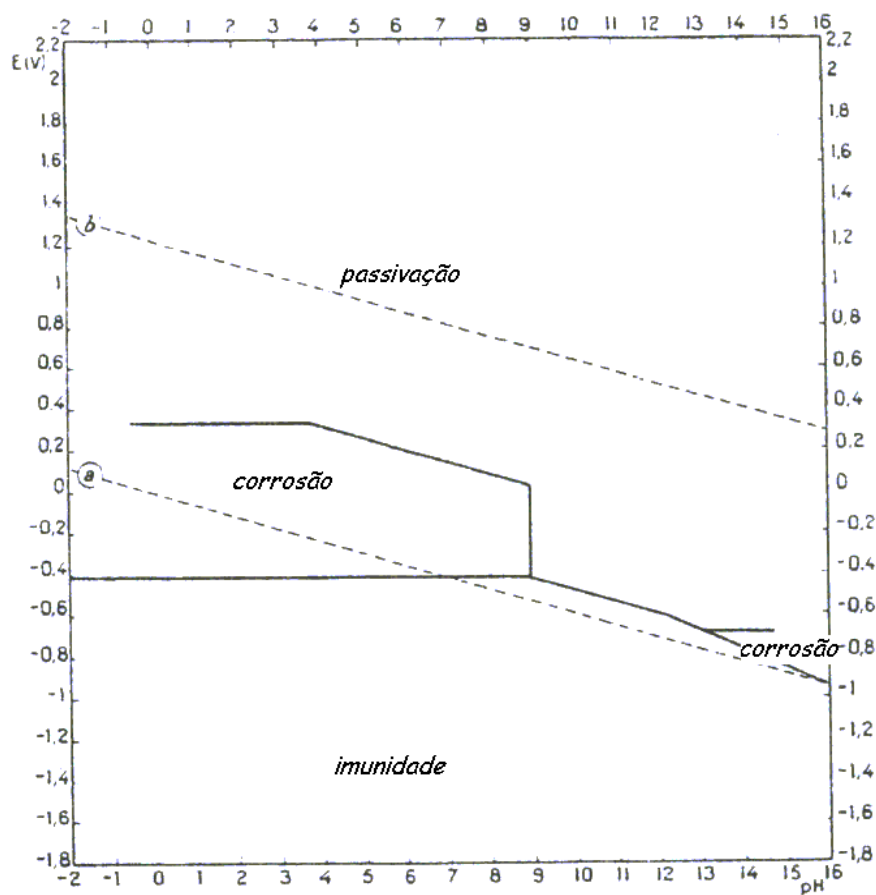


FIGURA 31. DIAGRAMA DE POURBAIX MODIFICADO DO SISTEMA NÍQUEL – ÁGUA (POURBAIX, 1974)

5.7.3. Cromo

Devido à complexidade do sistema cromo – água, dois diagramas de equilíbrio podem ser traçados para soluções sem íons cloreto.

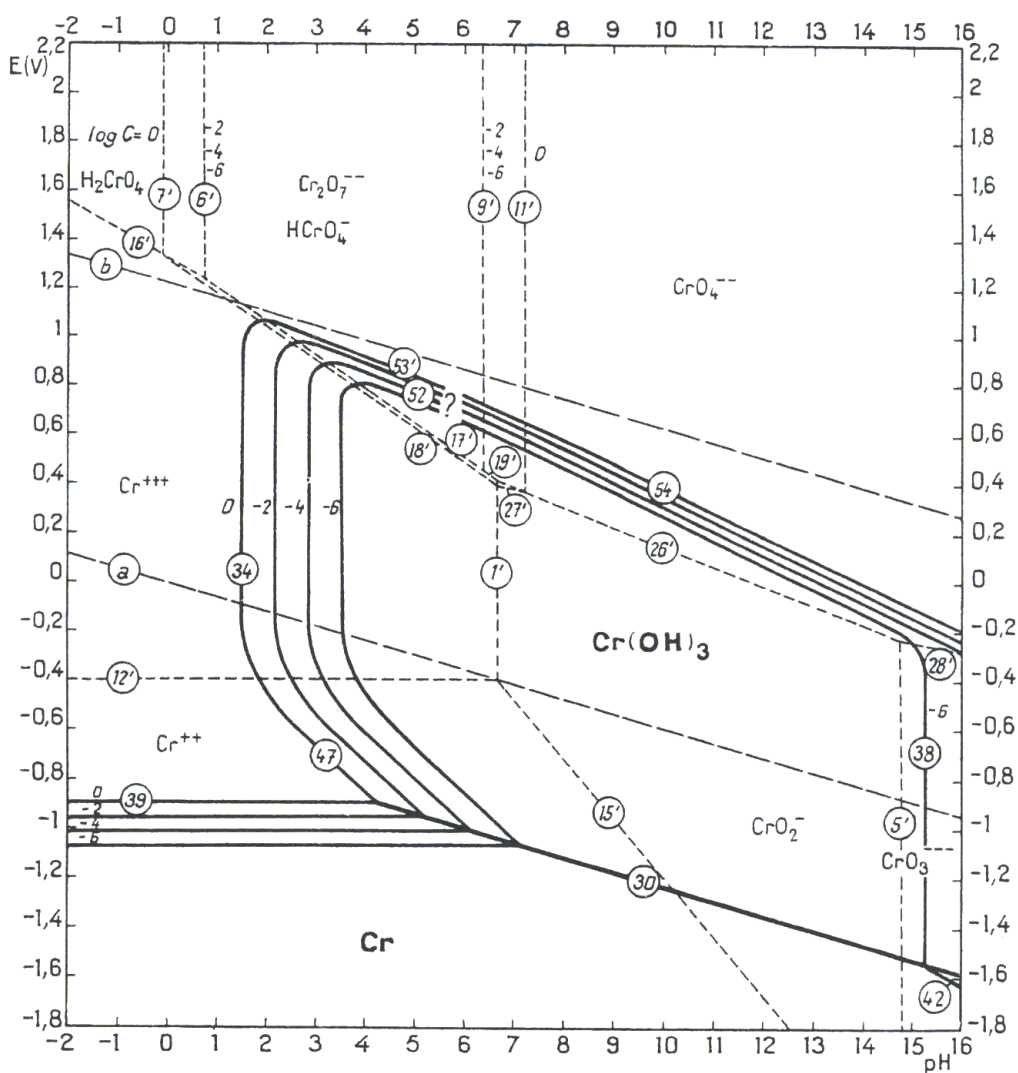


FIGURA 32. DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA CROMO – ÁGUA, À 25 °C E EM SOLUÇÕES NÃO CONTENDO ÍONS CLORO (CONSIDERANDO $\text{Cr}(\text{OH})_3$) (POURBAIX, 1974)

Como pode ser visto na Figura 32, na presença de soluções ácidas, o cromo tende a decompor a água e se dissolver como íons Cr^{2+} . Já na presença de soluções neutras ou levemente alcalinas, uma camada de óxido ou hidróxido de cromo tende a se formar sobre a superfície do cromo. Em soluções muito alcalinas e não oxidantes, o cromo se dissolve como íons CrO_2^- e CrO_3^{3-} .

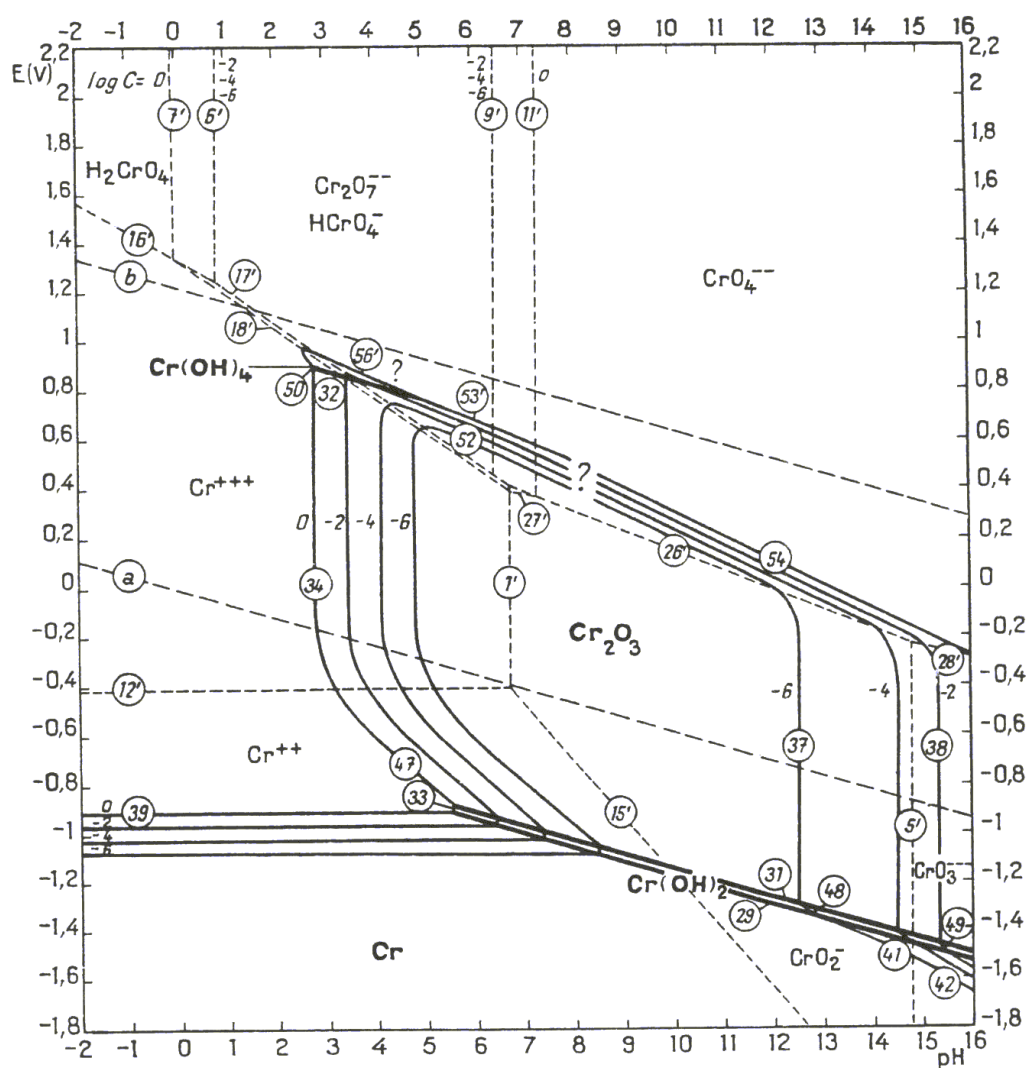


FIGURA 33. DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA CROMO – ÁGUA, À 25 °C E EM SOLUÇÕES NÃO CONTENDO ÍONS CLORO (CONSIDERANDO Cr_2O_3) (POURBAIX, 1974)

Analisando-se as propriedades químicas e eletroquímicas do cromo, percebe-se que o metal se comporta como se existisse em dois estados claramente distintos: estado ativo, no qual é bastante corrosivo, e estado passivo, como metal nobre.

O estado ativo é produzido pelo contato do metal com soluções redutoras (HCl ou H_2SO_4) ou por polarização catódica. O estado passivo, por outro lado, é produzido pelo contato com soluções oxidantes ou por polarização anódica em soluções sem íons cloreto.

O fenômeno observado durante a polarização eletroquímica do metal ilustra particularmente bem a passagem do estado passivo para o ativo e vice-versa.

Em soluções alcalinas, com pH de aproximadamente 14 (KOH 1M), o potencial aumenta de 0,57 V para cerca de 0,9V, dentro dos limites de densidade de corrente empregados, e o eletrodo se dissolve como íons cromato (CrO_4^{2-}) em altos potenciais. Entretanto, conforme Figura 32, inicialmente deve haver a formação de óxido ou hidróxido sobre o cromo.

As propriedades de oxidação – redução do estado passivo do cromo são mais bem entendidas quando se considera o estado passivo como um metal coberto com um óxido ou hidróxido de muito baixa solubilidade.

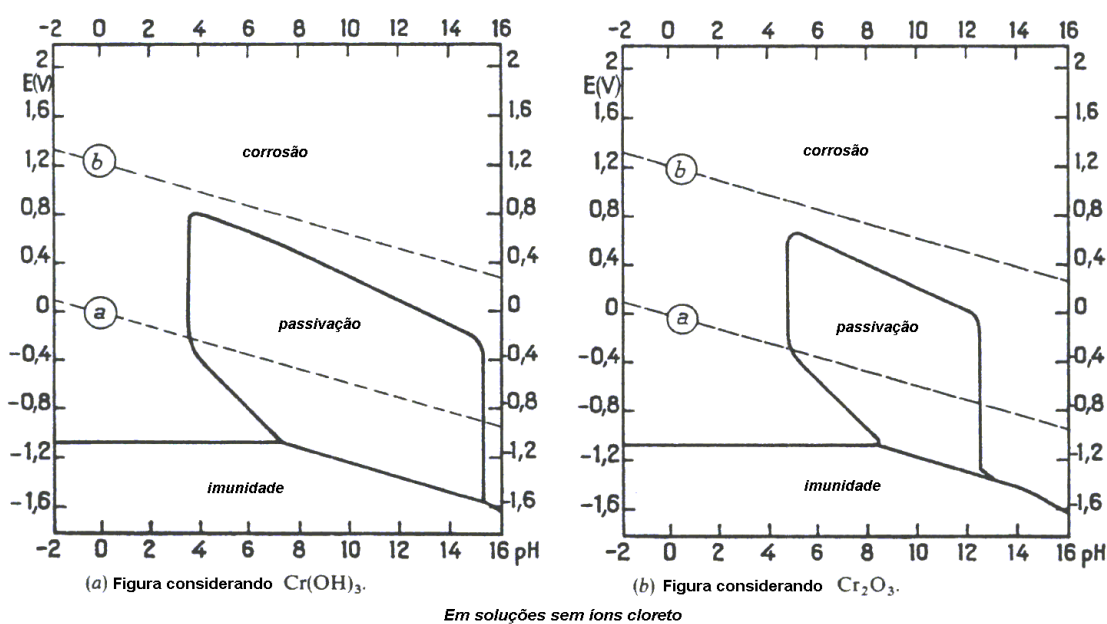


FIGURA 34. DIAGRAMAS DE POURBAIX MODIFICADOS PARA O SISTEMA CROMO – ÁGUA (POURBAIX, 1974)

CAPÍTULO 6

- COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO EM MEIO ALCALINO

“O caminho da sabedoria é não ter medo de errar.”

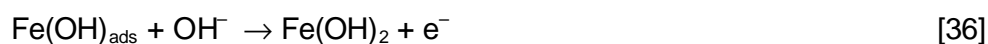
Paulo Coelho

6. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO EM MEIO ALCALINO

A oxidação do ferro em meio alcalino ocorre segundo duas etapas principais, sendo que a primeira é a seguinte:



De acordo com alguns autores (BRINDA-KONOPIK et al (1982) e DRAZIÉ e HAO (1982) In CERNÝ e MICKA (1989)), a reação [34] desenvolve-se através de algumas etapas parciais, juntamente com a adsorção de íons OH^- :



Ainda, de acordo com diversos autores, a formação de Fe(OH)_2 está condicionada à formação de um produto intermediário, o HFeO_2^- .

A segunda etapa de oxidação do ferro ocorre já no primeiro ciclo voltamétrico, formando $\delta\text{-FeOOH}$ que continua a se formar durante os próximos ciclos (CERNÝ e MICKA, 1989).

SARASOLA et al. (1988) estudaram a passivação potenciodinâmica do ferro em solução de KOH 1M, através da técnica de voltametria cíclica.

Neste estudo, diversos voltamogramas foram obtidos em diferentes velocidades de varredura: 3, 5, 10, 20, 50, 100, 200 mV s^{-1} . A Figura 35 mostra os voltamogramas obtidos a 5, 20, 100 e 200 mV s^{-1} . Em todos os casos, utilizaram-se os limites de potencial catódico e anódico de -1500 mV e $+100 \text{ mV}$ (vs ECS), respectivamente.

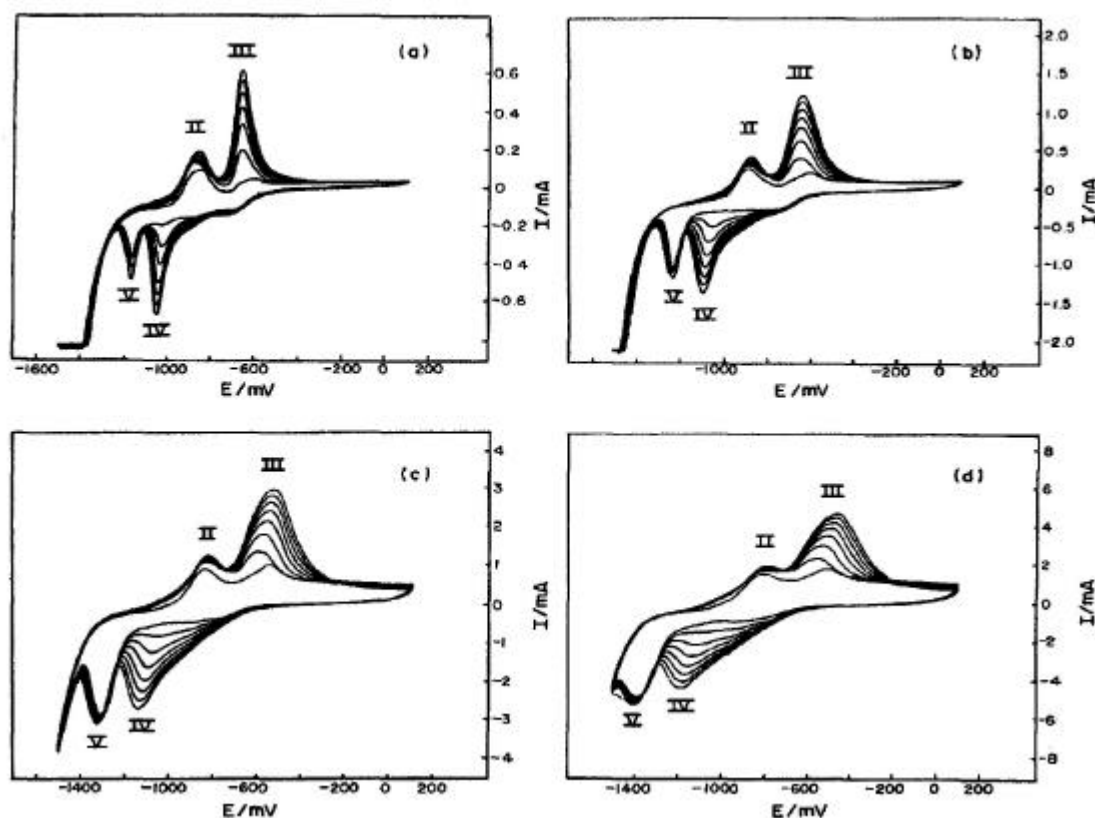


FIGURA 35. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DO FERRO EM KOH 1M A: A) 5 MV s^{-1} ; B) 10 MV s^{-1} ; C) 100 MV s^{-1} ; D) 200 MV s^{-1} .
(SARASOLA et al., 1988)

Além disso, para estudar a evolução da espessura do filme com o número de ciclos, foram realizados oito ciclos consecutivos para cada velocidade de varredura, conforme Figura 35.

Em todos os voltamogramas, SARASOLA et al. (1988) obtiveram quatro picos. Os picos de oxidação (II e III) foram obtidos na varredura direta e os picos de redução (IV e V) na inversa. O pico I, antes do pico II, é observado apenas em velocidades de varredura baixas e, portanto, não foi bem definido neste estudo.

MACDONALD e ROBERTS (1978); ALBANI et al. (1986); GUZMÁN et al. (1979); BURKE (1986); FOLEY et al. (1967); P'YANKOVA e IOFA (1974); GERONOV et al. (1975); MACDONALD e OWEN (1973) In SARASOLA et al. (1988) atribuem os picos anódicos (II e III) às transições $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe (II)}$ e $\text{Fe (II)} \rightarrow \text{Fe (III)}$, respectivamente, e o pico

IV à redução do Fe (III) ao Fe (II) que é parcialmente reduzido a ferro metálico no pico V.

Como visualizado na Figura 35, a carga de passivação aumenta com ciclos sucessivos. Este aumento, observado principalmente nos picos III e IV indica o espessamento da camada de passivação. Já a pequena variação observada no pico II sugere que a espessura do filme formado nesta região de potencial não aumenta com ciclos sucessivos (SARASOLA, 1988).

CERNÝ e MICKA (1989) estudaram a influência da concentração de KOH no comportamento eletroquímico do ferro. Para tanto, em seus experimentos foram utilizadas soluções de KOH com concentrações entre 0,014 e 9,22 M. Os voltamogramas típicos são apresentados na Figura 36. Estes pesquisadores observaram que para concentrações superiores a 4,8 M, quatro picos anódicos ($A_1 - A_4$) e dois picos catódicos (C_1 e C_2) são observados. Em concentrações mais baixas, os picos A_2 e A_4 não são observados. Assim como SARASOLA et al. (1988), os autores observaram que os picos A_3 e C_1 são relativamente pequenos no primeiro ciclo e aumentam com o número de ciclos devido ao espessamento do filme de óxido formado. Sua dependência com a concentração de KOH passa por um máximo na região entre 1,1 e 2,4M. Além disso, CERNÝ e MICKA (1989) observaram que o aumento dos picos parou após cerca de dez ciclos. Entretanto, de acordo com outros autores, o crescimento pode continuar vagarosamente mesmo após vinte ciclos.

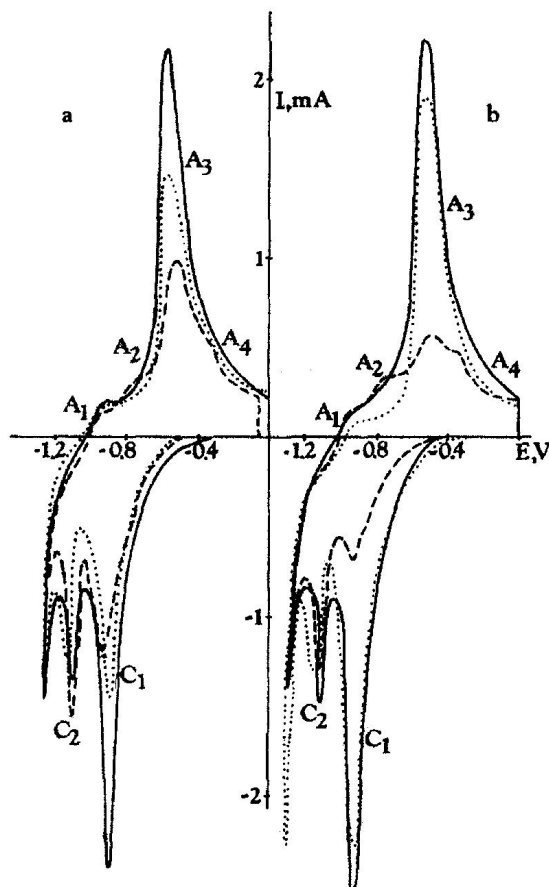


FIGURA 36. VOLTAMOGRAMAS DO FERRO EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE KOH: 0,1M; — 1M; --- 5 M. (A) ELETRODO ESTACIONÁRIO, (B) ROTAÇÃO EM 37 Hz.
(CERNÝ e MICKA, 1989)

Neste estudo foi mostrado, também, que o pico C_1 está relacionado ao A_3 e o pico C_2 aos picos A_1 e A_2 . Deste fato, concluiu-se que a dupla $C_1 - A_3$ pertence a um sistema redox e o trio $C_2 - A_1, A_2$ a outro.

A posição dos picos na escala de potencial, suas ordens relativas de magnitude e os seus comportamentos durante as voltametrias realizadas por diferentes autores são apresentados na Figura 37.

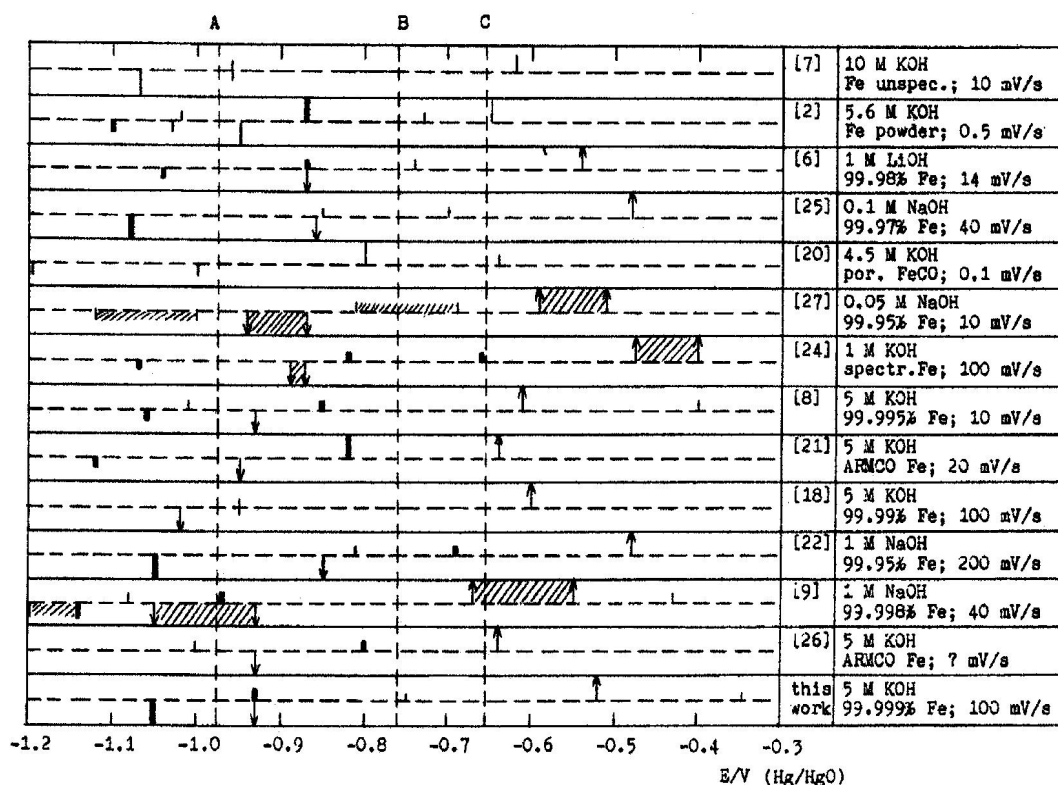


FIGURA 37. COMPARAÇÃO DOS DADOS VOLTAMÉTRICOS DE VÁRIOS AUTORES. OS PICOS ANÓDICOS E CATÓDICOS SÃO SIMBOLIZADOS NAS METADES SUPERIORES OU INFERIORES DE CADA FAIXA, RESPECTIVAMENTE. AS SETAS APONTANDO PARA CIMA E PARA BAIXO INDICAM PICOS CONJUGADOS CRESCENDO COM O NÚMERO DE CICLOS. OS OUTROS PICOS SÃO DENOTADOS POR LINHAS VERTICAIS CURTAS ONDE OS SEUS COMPRIMENTOS INDICAM AS ORDENS RELATIVAS DE MAGNITUDE DOS PICOS. LINHAS DENSAS CORRESPONDEM A PICOS CONJUGADOS. AS ÁREAS HACHURADAS REPRESENTAM AS VARIAÇÕES DE POTENCIAL. TODOS OS VALORES DE POTENCIAL FORAM RECALCULADOS CONTRA O ELETRODO DE Hg/HgO EM KOH 5M. LINHAS TRACEJADAS VERTICAIS DENOTAM OS POTENCIAIS DE EQUILÍBRIO PARA OS SISTEMAS: A) Fe/Fe(OH)₂; B) Fe(OH)₂/Fe₃O₄.4H₂O; C) Fe(OH)₂/FeOOH.

(CERNÝ e MICKA, 1989)

Estes diversos trabalhos mostram que embora ocorra uma variação dos potenciais dos picos, pode-se assumir que o pico A₃ corresponde à região onde a oxidação de Fe(OH)₂ ocorre. Já o pico conjugado (C₁) corresponde ao processo de redução dos produtos de oxidação formados, cuja composição depende das condições experimentais. Os seguintes compostos têm sido considerados por alguns autores como resultantes da oxidação do Fe(OH)₂: Fe(OH)₃ ou FeOOH (MACDONALD e OWEN, 1973;

BRINDA-KONOPIK et al., 1982; BURKE e LYONS, 1986; ALEXANDROVA et al., 1983; MURALIDHARAN e VEERASHANMUGAMANI, 1985; SCHREBLER-GUZMÁN et al., 1979; ERONKO et al., 1986 **In** CERNÝ e MICKA, 1989), Fe_2O_3 (MACDONALD e OWEN, 1973; ARMSTRONG e BAURHOO, 1972; GEANA et al., 1974; SHOESMITH et al., 1978 **In** CERNÝ e MICKA, 1989) e Fe_3O_4 (CNOBLOCK et al., 1973; ARMSTRONG e BAURHOO, 1972; GEANA et al., 1974 **In** CERNÝ e MICKA, 1989). De acordo com a Figura 37, a formação da magnetita no pico A_3 (óxido ferroso férrico) é mais provável do que o FeOOH (CNOBLOCK et al., 1973; BURKE e LYONS, 1986; ALEXANDROVA et al., 1983; ERONKO et al., 1986 **In** CERNÝ e MICKA, 1989).

A partir de um conjunto de dados, CERNÝ e MICKA (1989) concluíram que o potencial de pico do pico A_3 está em torno de $-0,547 \pm 0,073\text{V}$ e do pico catódico C_1 em $-0,921 \pm 0,059\text{V}$.

Segundo a literatura, o pico A_2 corresponde à reação $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ (apenas MACDONALD e OWEN (1973) atribuem este pico à reação $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$), conseqüentemente, a reação de volta $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}$ ocorre no pico C_2 . O potencial de pico médio do pico A_2 é de $-0,78 \pm 0,09\text{V}$ e C_2 é $-1,07 \pm 0,04\text{V}$.

O pico A_1 tem sido relacionado à oxidação do hidrogênio adsorvido (CNOBLOCK et al., 1973; BRINDA-KONOPIK et al., 1982; MURALIDHARAN e VEERASHANMUGAMANI, 1985; GEANA et al., 1974; ERONKO et al., 1986 **In** CERNÝ e MICKA, 1989) ou à oxidação do ferro (MACDONALD e OWEN, 1973; SCHREBLER-GUZMÁN et al., 1979 **In** CERNÝ e MICKA, 1989) ou a ambos (ARMSTRONG e BAURHOO, 1972; BURKE e LYONS, 1986 **In** CERNÝ e MICKA, 1989). Alguns autores, no entanto, não encontraram este pico. Para A_1 , o valor do potencial de pico é de $-0,93 \pm 0,10\text{V}$.

É provável que o pico A_3 envolva a oxidação tanto do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ quanto do Fe ao $\text{Fe}(\text{III})$. O pico A_4 é encontrado apenas em soluções concentradas de KOH e deve ser

atribuído à formação de espécies de Fe(III) termodinamicamente mais estáveis do que as formadas no pico A₃ (BRINDA-KONOPIK et al., 1982 e BURKE e LYONS, 1986. In CERNÝ e MICKA, 1989).

6.1. DIAGRAMA DE POURBAIX DO FERRO

A Figura 38 apresenta o diagrama de Pourbaix do sistema ferro – água. Este diagrama mostra as condições de estabilidade termodinâmica do ferro e dos seus derivados que podem existir na presença de água ou de soluções aquosas.

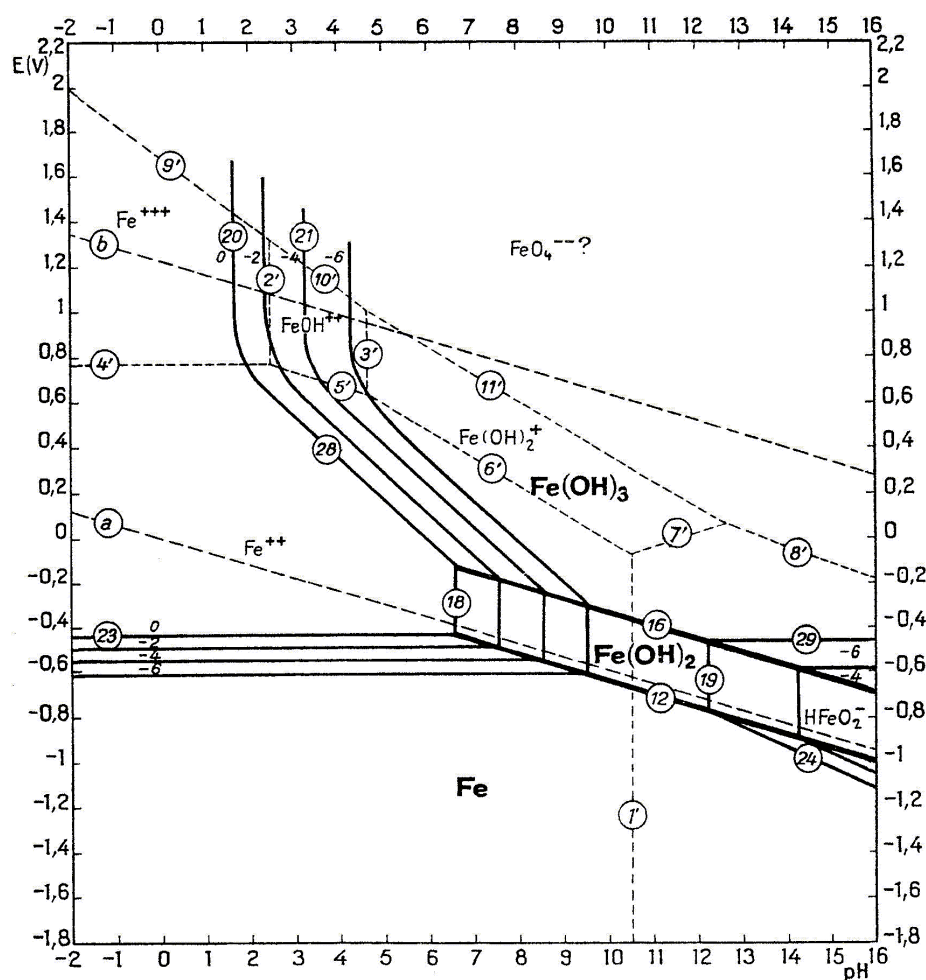


FIGURA 38. DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL – pH PARA O SISTEMA FERRO – ÁGUA, A 25 °C (CONSIDERANDO COMO SUBSTÂNCIAS SÓLIDAS APENAS Fe, Fe(OH)₂ E Fe(OH)₃). (POURBAIX, 1976)

A Figura 39 apresenta um diagrama de Pourbaix esquemático para o ferro em meio aquoso.

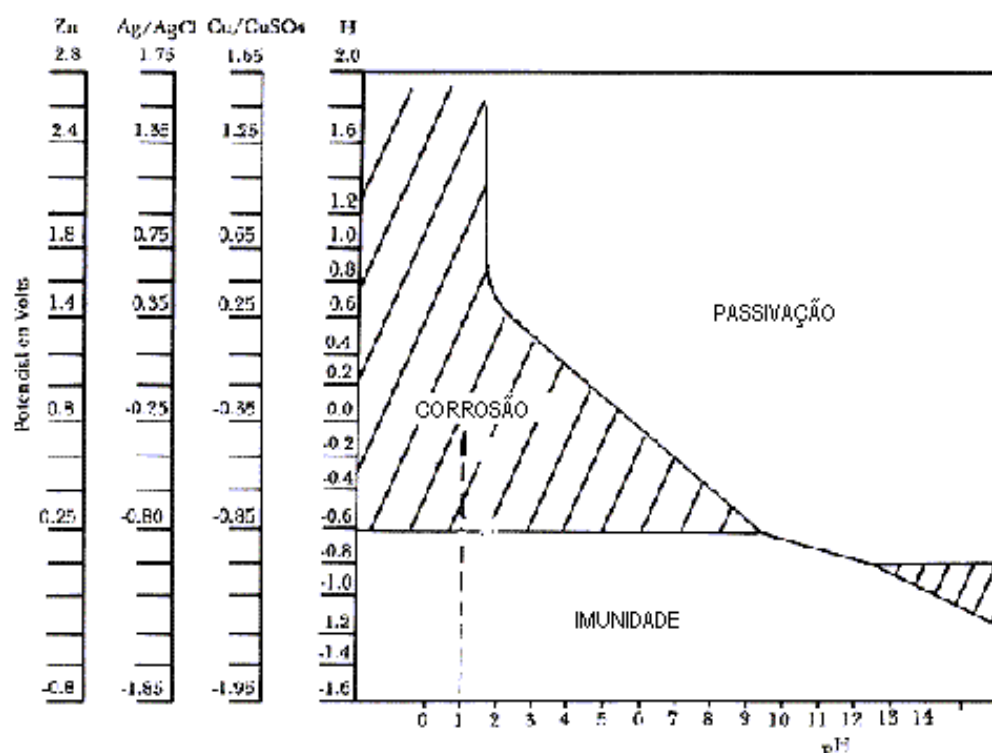


FIGURA 39. DIAGRAMA DE POURBAIX ESQUEMÁTICO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO. POTENCIAL X pH PARA O SISTEMA Fe-H₂O, PARA 25 °C, DELIMITANDO OS DOMÍNIOS DE CORROSÃO, IMUNIDADE E PASSIVAÇÃO.

(POURBAIX, 1976)

De acordo com o diagrama de Pourbaix apresentado acima, em potenciais muito baixos, o ferro se apresenta imune e não reage com o meio, embora possam estar ocorrendo diversas reações em sua superfície. Nesta região não existe a possibilidade de ocorrer degradação do material. Já em potenciais mais altos e pH ácido, o ferro se apresenta ativo e com dissolução constante. Em potenciais mais altos e pH alcalino, o ferro forma uma película de óxido que pode protegê-lo do meio, tornando-o passivo.

No entanto, é importante ressaltar que os diagramas de Pourbaix são termodinâmicos e não apresentam indicativos da velocidade (cinética) das reações e nem das taxas de corrosão, as quais podem ser avaliadas através de curvas de polarização (ZEEMAN, 2003).

CAPÍTULO 7

- TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO E DA POROSIDADE INTERNA -

“O primeiro sintoma de que estamos matando nossos sonhos é
a falta de tempo. As pessoas mais ocupadas têm
tempo para tudo. As que nada fazem estão
sempre cansadas.”

Paulo Coelho

7. TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO E DA POROSIDADE INTERNA

7.1. INTRODUÇÃO

A taxa de corrosão dos materiais pode ser determinada, entre outros métodos, através das técnicas de polarização eletroquímica, incluindo a Extrapolação de Tafel e a Resistência de Polarização.

Nestas técnicas, a polarização do metal é efetuada por uma fonte de corrente, ou seja, por um potenciostato. Assim, a corrente é fornecida ao eletrodo de trabalho através de um eletrodo auxiliar e o potencial entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência é monitorado ou fixado em um valor constante, conforme o teste.

A base dos métodos de polarização eletroquímica é a expressão abaixo que relaciona a corrente aplicada ao potencial:

$$i_{apl} = i_{corr} \left[\exp \frac{2,303(E - E_{corr})}{b_a} - \exp \frac{-2,303(E - E_{corr})}{b_c} \right] + C \left(\frac{dE}{dt} \right) \quad [37]$$

onde i_{apl} é a densidade de corrente aplicada baseada na área eletroquímica superficial do eletrodo; i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão; E é o potencial aplicado; E_{corr} é o potencial de circuito aberto; $(E - E_{corr})$ é o sobrepotencial (η); C é a capacitância interfacial associada com a dupla camada elétrica; β_a e β_c são os coeficientes catódico e anódico de Tafel e dE/dt é a variação do potencial aplicado com o tempo.

Idealmente, o segundo termo da equação [37] tende a zero. Na prática, utiliza-se uma velocidade de varredura de potencial muito baixa. Além disso, a i_{apl} torna-se aproximadamente igual a i_{ox} ou i_{red} a altos sobrepotenciais e a expressão [37] reduz-se a:

$$h_a = b_a \log \left(\frac{i_{apl}}{i_{corr}} \right) \quad [18]$$

$$h_c = b_c \log \left(\frac{i_{apl}}{i_{corr}} \right) \quad [19]$$

Os métodos de polarização são convenientemente utilizados para medida de taxa de corrosão porque fornecem resultados de forma bastante rápida. Geralmente são requeridos apenas alguns minutos para se determinar a taxa de corrosão por resistência de polarização, enquanto que são necessários vários dias para realizar uma medida por perda de massa. Uma rápida medida da taxa de corrosão é útil em estudos cinéticos ou quando se deseja monitorar a corrosão em plantas de processo. Os métodos de polarização são altamente sensíveis e não destrutíveis, podendo, inclusive, serem repetidos numerosas vezes sobre o mesmo eletrodo para medir taxas de corrosão consecutivas (JONES, 1992).

7.2. MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DE TAFEL

O método denominado Extrapolação de Tafel é válido apenas para as condições em que o processo de redução ou oxidação é controlado por ativação, ou seja, apenas para altos valores de sobrepotencial (JONES, 1992). No entanto, a medida do sobrepotencial de ativação pode ser complicada para casos em que a corrente de troca é alta, devido a dois fenômenos interferentes: a polarização por concentração e a resistência ôhmica (STERN e GEARY, 1957).

A extrapolação de Tafel catódica é mais facilmente encontrada em meio fortemente ácido. Para estes casos, a reação de redução é dada por:



A Figura 40 mostra dados de polarização do aço em meio ácido.

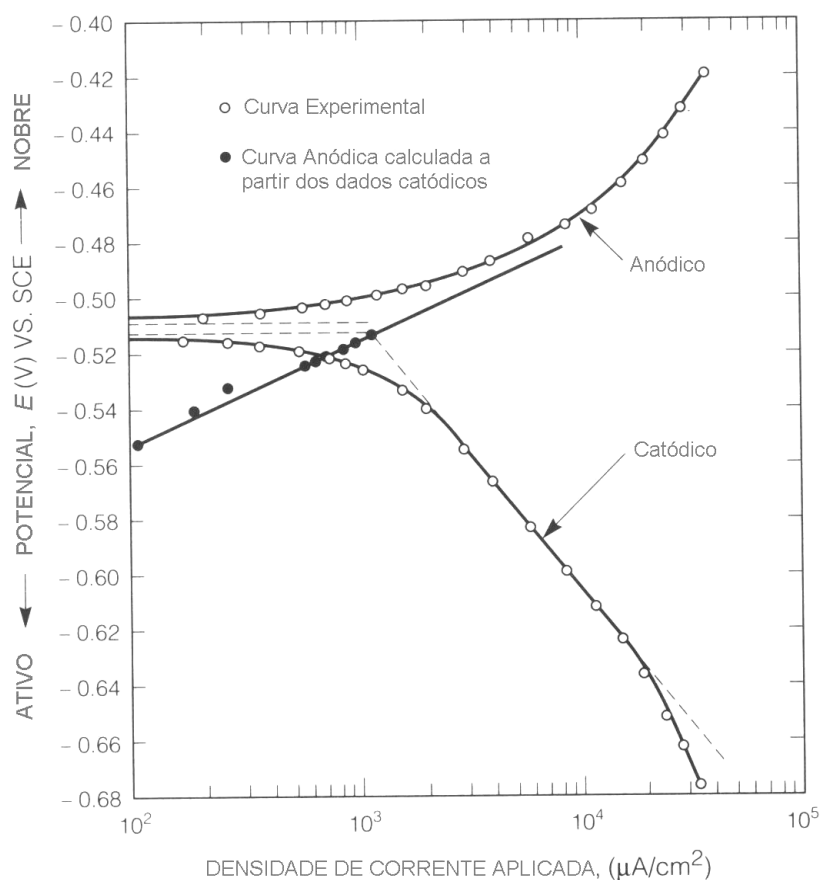


FIGURA 40. DADOS DA POLARIZAÇÃO CATÓDICA DO AÇO CARBONO MOSTRANDO O COMPORTAMENTO DE TAFEL À TEMPERATURA AMBIENTE E EM MEIO DE AERADO DE H_2SO_4 1N. JONES (1992)

Entretanto, o mesmo comportamento também tem sido observado em eletrólitos neutros desaerados. Para estes casos e na ausência de outras reações de redução, a polarização catódica será controlada por:



Esta reação é equivalente à anterior, mas possui uma cinética bastante diferente. Enquanto a taxa da reação [38] é relativamente alta devido à grande disponibilidade dos íons H^+ , a taxa da reação [39] é limitada pela dissociação das moléculas de água, que é bastante baixa (JONES, 1992).

O método de Extrapolação de Tafel exige, no mínimo, uma década de linearidade no gráfico de Tafel (Figura 18) para determinar de forma adequada a i_{corr} . Em meios diluídos, a determinação da i_{corr} pode ser bastante difícil, pois nestes casos a resistência ôhmica e a polarização por concentração estão presentes em altos sobrepotenciais. Para casos em que se tem controle por difusão, a i_{corr} é sempre igual à corrente limite (i_L). A corrente de corrosão é análoga à corrente de troca (i_0) de um material que não está sofrendo corrosão (STERN e GEARY, 1957). Isto significa que, na corrosão, a corrente anódica proveniente da dissolução do metal é contra-balançada por uma igual corrente catódica, ou seja, $i_a = -i_c = i_{corr}$. Esta condição é alcançada em um único potencial, E_{corr} , que deve estar entre os dois potenciais de equilíbrio:

$$(E_{eq})_a < E_{corr} < (E_{eq})_c \quad [40]$$

O valor real do E_{corr} não pode ser estimado a partir dos potenciais de equilíbrio e, portanto, não tem significado termodinâmico básico (ASM HANDBOOK, 1987).

Potenciais de polarização são geralmente dependentes do tempo. Considerável cuidado é necessário para realizar uma curva de polarização em estado estacionário, verdadeiramente representativa das reações de corrosão pertinentes. Desta forma, a polarização catódica é geralmente mais rápida e reversível do que a polarização anódica. O ramo anódico mostrado na Figura 40, por exemplo, não apresenta um comportamento de Tafel bem definido e não deve ser utilizado para determinar a taxa de corrosão.

As constantes de Tafel (equações 26 e 27) podem ser obtidas a partir dos coeficientes angulares do diagrama de Tafel, conforme explicado no capítulo 4.

7.3. MÉTODO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR (RPL)

A técnica denominada resistência de polarização linear envolve a obtenção de dados de corrente à medida que o potencial varia (polarização) em torno do potencial de

corrosão. Normalmente, variações de até ± 20 mV em relação ao potencial de corrosão são realizadas.

A resistência de polarização (R_p) é obtida, então, da tangente à curva de polarização (potencial *versus* corrente) no potencial de corrosão. Conhecendo-se os valores de R_p e das constantes de Tafel (β_a , β_c) é possível calcular a taxa de corrosão (TC) (ASTM G-59, 1997, ASTM G96, 1996 e BANDY, 1980).

A resistência de polarização linear indica a resistência que um material, exposto a determinado eletrólito, oferece à oxidação quando da aplicação de um potencial externo (ASTM G-59, 1997). Desta forma, um valor alto de R_p indica que o material não é susceptível à corrosão. Um baixo valor indica um alto potencial de corrosão (GU *et al.*, 1998).

Na prática, a resistência de polarização é definida como a inclinação da curva de polarização, obtida a uma baixa velocidade de varredura (VV), no ponto em que $i = 0$, conforme equação (41) (ASTM G-59, 1997):

$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, VV \rightarrow 0} \quad [41]$$

A densidade de corrente é dada por i . Com o valor da resistência de polarização é possível calcular a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) através da expressão [42]:

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad [42]$$

Como pode ser notado, R_p é inversamente proporcional à taxa de corrosão, como vem sendo verificado experimentalmente (JONES, 1992).

O termo B é denominado coeficiente de Stern-Geary em homenagem aos pesquisadores STERN e GEARY (1957). Este coeficiente é uma combinação das constantes de Tafel anódica e catódica (β_a e β_c) e é calculado pela equação [43]:

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad [43]$$

Substituindo a equação [43] na [42], tem-se a densidade de corrente de corrosão expressa em uma forma mais completa:

$$i_{corr} = 10^6 \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot R_p (b_a + b_c)} \quad [44]$$

onde as grandezas são dadas nas seguintes unidades: R_p em $\Omega \cdot \text{cm}^2$, i_{corr} em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e B em V (ASTM G-96, 1996; ASTM G-59, 1997).

Aplicando-se logaritmo em ambos os lados da equação [42] e desconsiderando o fator de conversão de unidades, tem-se:

$$\log R_p = \log B - \log i_{corr} \quad [45]$$

Desta forma, o gráfico de R_p versus $\log i_{corr}$ é uma curva linear com coeficiente angular -1 e coeficiente linear igual a constante de proporcionalidade B (JONES, 1992).

A linearidade, próxima ao potencial de corrosão, é mais pronunciada quando os valores das constantes de Tafel são relativamente altos. Da mesma forma, quanto menores os valores destas constantes, menor será o intervalo de linearidade. Valores diferentes de β_a e β_c mostram uma assimetria no diagrama de Tafel (JONES, 1992).

Uma vez determinada a densidade de corrente de corrosão, esta pode ser facilmente convertida para taxa de corrosão (TC) pela lei de Faraday, se forem conhecidas a massa equivalente (EW) e a densidade (ρ) do metal que está corroendo (equação [46]).

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad [46]$$

onde: TC é dada em mm por ano, ρ em g/cm^3 , $3,27 \times 10^{-3}$ é um fator para conversão de unidades e a massa equivalente (EW) é dado em g. A massa equivalente do elemento é

a massa molar dividida pela valência da reação, que é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica (ASTM G-96, 1996; ASTM G-59, 1997).

Como descrito anteriormente, a técnica da resistência de polarização está baseada em equações teóricas e só deve ser utilizada se as seguintes suposições forem verdadeiras:

- A corrosão é uniforme;
- O mecanismo de corrosão consiste, apenas, de uma reação anódica e uma catódica.
- O potencial de corrosão não está próximo ao potencial redox de cada reação;
- Reações secundárias, ou seja, aquelas reações que não estão diretamente relacionadas ao processo de corrosão, mas que envolvem transferência de carga, não são significantes;
- Os metais ou ligas apresentam cinética de Tafel para ambas as reações, anódica e catódica.
- As medidas são feitas sobre um pequeno intervalo de polarização, de tal forma que a curva potencial-corrente é essencialmente linear.

Como foi desenvolvida com base nos fundamentos de corrosão uniforme, a técnica só deve ser utilizada para avaliação deste tipo de corrosão, fornecendo pouca ou nenhuma informação sobre corrosão localizada.

Além disso, pode ser utilizada em qualquer meio que seja suficientemente condutor. Os valores de taxa de corrosão medidos para meios pouco condutores podem ser bastante imprecisos, devido ao efeito da queda ôhmica (ASTM G-96, 1996).

Nestes casos, R_p deve ser corrigido descontando-se a resistência da solução, ou seja:

$$R_p = R_a - R_s$$

[47]

Sendo R_a a resistência de polarização aparente ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) e R_s a resistência da solução.

No entanto, a maior limitação da resistência de polarização linear é o prévio conhecimento dos valores das constantes de Tafel para uma adequada determinação da taxa de corrosão (BANDY, 1980).

Como pode ser visto, a resistência de polarização linear é uma forma simples e rápida de medir a taxa instantânea de corrosão e apresenta, inclusive, sensibilidade para detectar pequenas variações no meio corrosivo, como variações de pH e a presença de inibidores (BAPTISTA, 1994).

7.4. TÉCNICA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA (DAV)

7.4.1. Fundamentos da técnica

A técnica DAV tem sido utilizada com sucesso na detecção dos poros e trincas do tipo passante, ou seja, que atravessam todo o revestimento, desde o substrato. Os poros e trincas são defeitos com expansão em três e duas dimensões, respectivamente (SILVA, 2002).

Esta técnica consiste na polarização anódica do sistema substrato / revestimento e medida da densidade de carga envolvida no processo de dissolução e passivação do substrato. A comparação entre a densidade de carga de passivação do substrato isento de revestimento (q_{pass}^0) e do substrato revestido (q_{pass}) fornece a porosidade. Desta forma, a porosidade de um revestimento pode ser calculada pela seguinte expressão (MAUL, 2001):

$$q = \frac{q_{pass}}{q_{pass}^0} \quad [48]$$

Assim, revestimentos com uma quantidade maior de poros e trincas terão maior fração de substrato exposta à solução e, portanto, apresentarão maiores densidades de carga de passivação (SILVA, 2002).

No entanto, para que esta técnica possa ser aplicada algumas condições são necessárias:

- 1) o substrato não pode sofrer ataque químico na solução de dissolução / passivação utilizada;
- 2) o substrato precisa passivar quando polarizado anodicamente;
- 3) o revestimento deve permanecer inerte ou apresentar uma taxa de reação pequena e quantificável na faixa de potencial em que o substrato passiva.

As principais características desta técnica são o baixo tempo de resposta (cerca de um minuto) e o baixo nível de dano induzido à amostra. Além disso, por ser eletroquímica, a técnica permite a detecção de poros/trincas de pequena dimensão (MAUL, 2001).

7.4.2. Exemplos de aplicação

Quanto à aplicação da técnica, vários trabalhos já foram desenvolvidos para a avaliação em laboratório de descontinuidades em sistemas diversos, como por exemplo: em revestimentos de níquel sobre cobre (PONTE e MAUL, 1997; MAUL, 2001), cromo sobre aço e camadas de fosfato sobre aço galvanizado (PONTE et al., 2000).

CAPÍTULO 8

- MATERIAL E MÉTODOS -

“Só uma coisa torna um sonho impossível: o medo
de fracassar”

Paulo Coelho

8. MATERIAL E MÉTODOS

8.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este trabalho começou a ser desenvolvido com o objetivo de determinar a porosidade passante dos revestimentos à base de carbetos de tungstênio, obtidos por detonação, através da técnica eletroquímica de dissolução anódica voltamétrica (DAV).

Como visto no capítulo anterior, para aplicação desta técnica é necessário determinar a densidade de carga de passivação do substrato isento de revestimento e do do substrato revestido. As etapas de preparo dos eletrodos de trabalho englobaram:

- Construção do eletrodo cúbico de aço carbono 1020 (substrato puro);
- Determinação das dimensões e fabricação das chapas de aço carbono 1020, (utilizadas na confecção dos eletrodos do substrato revestido);
- Aspersão térmica dos revestimentos de carbetos de tungstênio pela técnica de detonação sobre as chapas de aço carbono 1020.

Depois de construídos os eletrodos de trabalho, as condições de análise para aplicação da técnica DAV foram determinadas com o eletrodo cúbico de aço carbono. Esta etapa incluiu:

- Determinação da solução de trabalho;
- Determinação da velocidade de varredura ideal para o processo de passivação;
- Estudo da influência do tempo de espera no potencial catódico antes do início da varredura de potencial.

Com o objetivo de caracterizar a superfície e a estrutura morfológica dos revestimentos foram realizadas:

- Medidas de rugosidade superficial;

- Análises por microscopia ótica dos revestimentos – MO;
- Análises por microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos – MEV.

As etapas posteriores tinham o objetivo de verificar a viabilidade da utilização de técnicas eletroquímicas na determinação do comportamento corrosivo de revestimentos à base de carbetto de tungstênio e determinar a influência dos metais usados como ligante e da distância de aplicação dos revestimentos em suas características de proteção e estabilidade.

Assim, seguiu-se com:

- A determinação do potencial de circuito aberto (OCP) dos revestimentos para comparação da estabilidade eletroquímica de todos os revestimentos estudados;
- A determinação dos coeficientes de Tafel (β_a e β_c) pela técnica de Extrapolação de Tafel;
- A determinação do parâmetro R_p através da técnica de Resistência de Polarização Linear (RPL);

As duas últimas técnicas eletroquímicas permitem a determinação de todos os parâmetros necessários para o cálculo da densidade de corrente de corrosão de cada revestimento.

8.2. PREPARO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

8.2.1. Eletrodo cúbico de aço carbono 1020

O eletrodo de trabalho denominado eletrodo cúbico de aço carbono (ECAC) foi utilizado na definição das condições de análise, ou seja: na determinação da solução de passivação, na avaliação da concentração ideal da solução de passivação, na determinação da melhor velocidade de varredura de potencial, no estudo da influência do

tempo de espera antes do início da voltametria cíclica e para obtenção do comportamento eletroquímico do substrato.

O ECAC (Figura 41) era formado por uma peça cúbica e maciça de aço carbono 1020, com dimensões de 100 x 100 x 100 mm, encaixada a um condutor elétrico de cobre. Cinco faces da peça e a parte do condutor desencapada foram cobertas com resina de base epóxi, tipo Araldite®, de tal maneira que a área exposta deste eletrodo era de apenas 1 cm².



FIGURA 41. FOTO DO ELETRODO CÚBICO DE AÇO CARBONO (ECAC)

Imediatamente antes do uso, a face exposta era lixada com lixas d' água de granulometrias 600 (marca 3M), 1000 e 2000 (marca Norton), sucessivamente. Após, o eletrodo era lavado com água destilada, seco com papel absorvente e inserido na célula eletroquímica.

8.2.2. Eletrodos de aço carbono 1020 revestidos

Para a determinação dos parâmetros cinéticos utilizados no estudo qualitativo e quantitativo da resistência à corrosão dos revestimentos de carbetos de tungstênio foram utilizados cinco eletrodos planos diferentes.

Assim, primeiramente, foi determinado o tamanho e a espessura das amostras de aço carbono 1020. A espessura foi escolhida de maneira que a amostra coubesse na célula eletroquímica a ser utilizada e fosse capaz de resistir ao impacto e transferência de calor do processo de aspersão. A altura e o comprimento foram escolhidos com base na

quantidade de medidas eletroquímicas que precisavam ser realizadas. Desta forma, as amostras eram retangulares e tinham as seguintes dimensões: 15 cm de comprimento, 5 cm de largura e 0,95 cm de espessura. As faces planas foram submetidas a processo de retífica.

Após serem cortadas, as amostras foram enviadas a uma empresa para que os revestimentos fossem aplicados por aspersão térmica. A técnica de aspersão escolhida foi a de detonação (D-Gun), por fornecer revestimentos de melhor qualidade e com pouca porosidade. A Figura 42 mostra um corpo-de-prova revestido com carbeto de tungstênio pela técnica de detonação.



FIGURA 42. FOTO DE UM ELETRODO DE TRABALHO DE AÇO CARBONO REVESTIDO COM CARBETO DE TUNGSTÊNIO ANTES DAS ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

Para a determinação da influência da composição dos pós de carbeto de tungstênio e material de cimentação (ligantes) nas características protetoras dos revestimentos obtidos, foram escolhidas três composições diferentes de pó. Cada liga escolhida tinha um metal ligante diferente, de tal maneira que a resistência à corrosão dos revestimentos fossem conhecidamente diferentes, como descrito na Tabela 6.

TABELA 6. RESISTÊNCIA À CORROSÃO ESPERADA DOS REVESTIMENTOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO CIMENTADOS

Ligas de WC utilizadas	Resistência à corrosão esperada
WC-Co	Baixa
WC-CrCo	Média
WC-NiCr	Alta

Para a determinação da influência da distância de aspersão (stand-off) nas características protetoras dos revestimentos obtidos, a liga WC-NiCr foi aplicada por três distâncias diferentes: a padrão, uma maior e outra menor.

Assim, os eletrodos de trabalho utilizados eram:

TABELA 7. ELETRODOS DE TRABALHO UTILIZADOS NA CÉLULA DE ELETRODO PLANO

Corpo-de-prova	Revestimento	Distância de aplicação (cm)
A	WC-Co	7,62
B	WC-Cr-Co	7,62
C	WC-Cr-Ni	6,35
D	WC-Cr-Ni	7,62
E	WC-Cr-Ni	8,89

Antes de serem utilizados, os eletrodos eram imersos em acetona P.A., durante 2 minutos, para retirada de umidade e gordura.

Estas mesmas chapas foram utilizadas no estudo do comportamento eletroquímico do substrato (aço carbono 1020) em KOH 1M. Neste caso, foi realizado o lixamento mecânico da face sem revestimento com lixas d'água de granulometrias 220, 400, 600 (marca 3M), 1000 e 2000 (marca Norton), sucessivamente, seguido por lavagem com água destilada e secagem com papel absorvente. Após, eram imediatamente posicionadas na célula de trabalho.

8.3. METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS

8.3.1. Parâmetros de Ensaio para medidas de Extrapolação de Tafel

Os seguintes parâmetros foram adotados:

- Tempo no potencial mais negativo: 1 minuto;
- Faixa de variação do potencial em torno do potencial de corrosão: -300 mV a + 500 mV.
- Velocidade de Varredura: $0,2 \text{ mV s}^{-1}$.

Para cada eletrodo de trabalho (revestimento) foram realizadas três medidas. Cada medida em um local distinto do corpo-de-prova.

8.3.2. Parâmetros de Ensaio para medidas de RPL

Os seguintes parâmetros foram adotados:

- Potencial de circuito aberto (OCP): 55 minutos;
- Potencial no valor mais negativo: 1 minuto;
- Faixa de variação do potencial em torno do potencial de corrosão: -15 mV a +15 mV;
- Velocidade de varredura: $0,2 \text{ mV s}^{-1}$.

Para cada eletrodo de trabalho (revestimento) foram realizadas três medidas. Cada medida em um local distinto do corpo-de-prova.

8.4. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Todos os reagentes utilizados neste trabalho eram de grau analítico e as soluções preparadas foram mantidas à temperatura ambiente e não foram desoxigenadas. A água utilizada no preparo das soluções, na lavagem das vidrarias, na lavagem dos eletrodos e durante todos os experimentos foi água destilada. As lixas utilizadas para polimento dos corpos-de-prova eram das marcas 3M e Norton, com granulometrias variando de 220 a 2000.

8.4.1. Instrumentos eletroquímicos

Em todos os testes eletroquímicos, o potenciostato VoltaLab10 da Radiometer Analytical (modelo PGZ 100) foi utilizado para aquisição dos dados. Este equipamento foi acoplado a um microcomputador e controlado pelo Software VoltaMaster4.



FIGURA 43. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS: VOLTALAB 10 CONTROLADO POR SOFTWARE VOLTAMASTER4

Quanto à célula eletroquímica, foram utilizados dois modelos: a célula convencional e a célula para eletrodo plano. Todos os experimentos realizados para a determinação das condições de análise foram realizados na célula convencional. Os

demais, devido à forma dos eletrodos de trabalho, foram realizados na célula para eletrodo plano.

8.4.1.1. Célula eletroquímica convencional

A célula eletroquímica convencional de três eletrodos utilizada era da marca EG&G Princeton Applied Research. Esta célula consistia de um corpo de vidro PirexTM (modelo K0064) com capacidade de 50 – 100 ml, e uma tampa com cinco orifícios (modelo RDE0010), conforme Figura 44.

Como eletrodo de referência, foi utilizado o eletrodo de prata – cloreto de prata (Ag/AgCl (KCl saturado)). O potencial deste eletrodo em relação ao eletrodo normal de hidrogênio é de + 0,197 V, à temperatura de 25 °C (BARD, 1980). Como a membrana do eletrodo de referência se dissolvia em meio alcalino, o eletrodo foi inserido dentro de uma camisa externa de vidro com fio de platina contendo KCl saturado.

Como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio de platina de aproximadamente 1 mm de diâmetro, em forma helicoidal.

O eletrodo de trabalho utilizado nesta célula foi o ECAC.

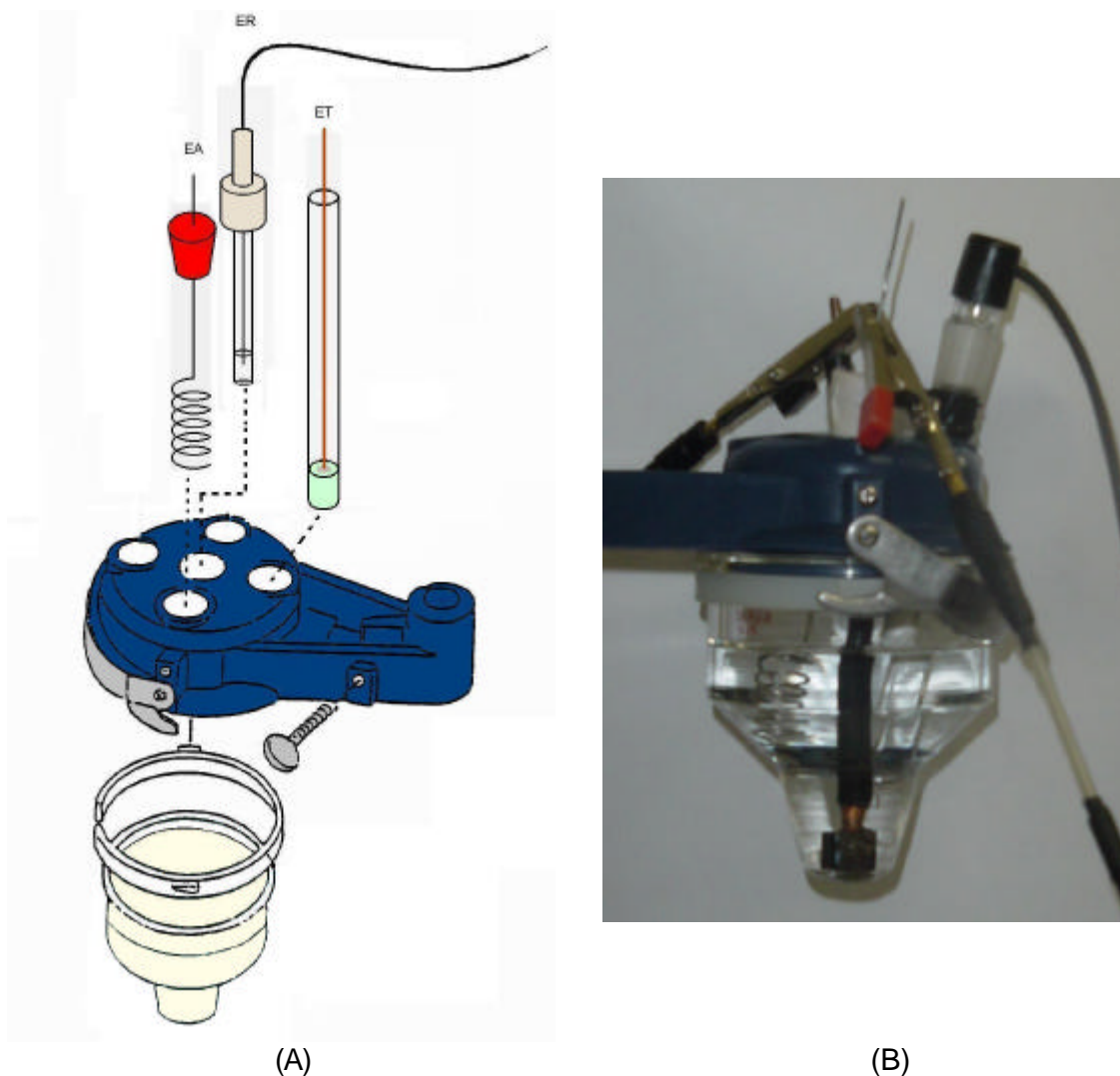
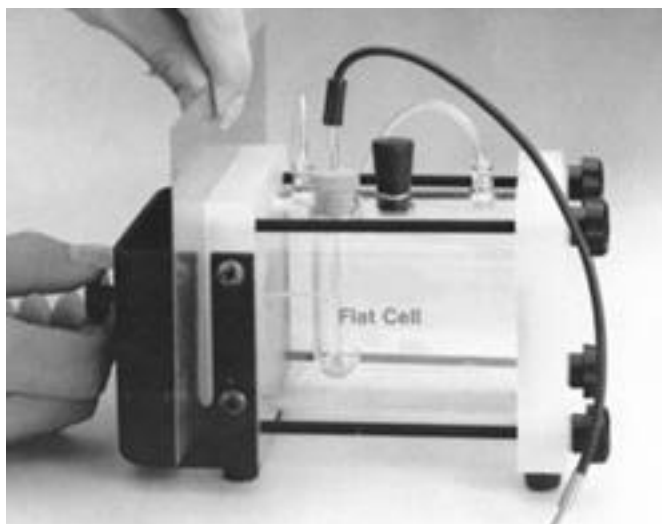


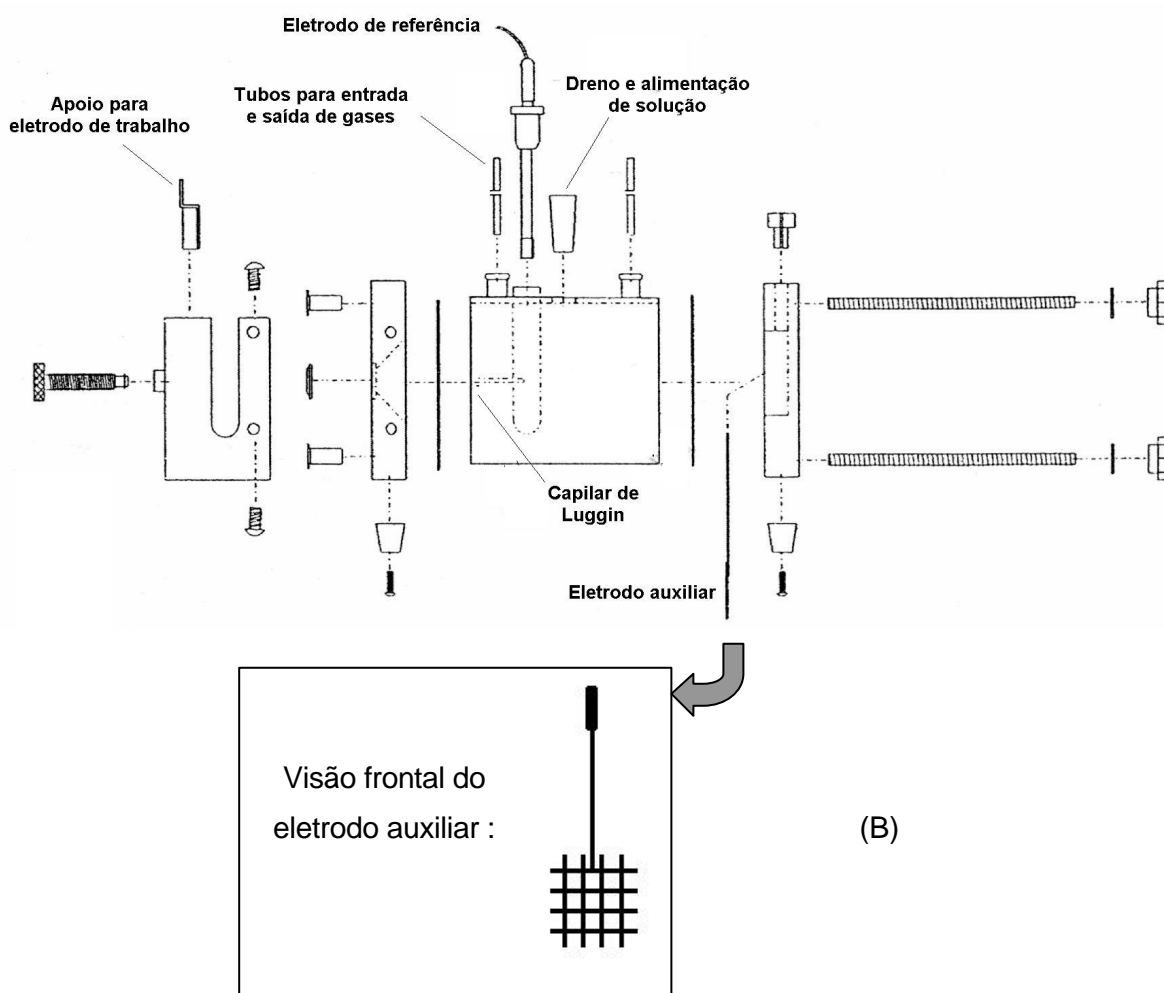
FIGURA 44. ESQUEMA (A) E FOTO (B) DA CÉLULA ELETROQUÍMICA CONVENCIONAL

8.4.1.2. Célula eletroquímica de eletrodo plano

A célula eletroquímica de eletrodo plano utilizada era da marca EG&G Princeton Applied Research, modelo K0235. Esta célula tem capacidade de aproximadamente 250 ml. O esquema da célula é apresentado na Figura 45. Como se pode ver, a célula consiste basicamente de um corpo cilíndrico de vidro PirexTM preso entre duas tampas de polipropileno. Em uma das tampas está inserido o eletrodo auxiliar de platina / ródio. No outro lado é colocado o eletrodo de trabalho.



(A)



(B)

FIGURA 45. (A) FOTO E (B) VISTA EXPLODIDA DA CÉLULA DE ELETRODO PLANO E DETALHE DO ELETRODO AUXILIAR (PERKIN ELMER In SILVA, 2002)

Como eletrodo de referência, foi utilizado o mesmo eletrodo de prata – cloreto de prata (Ag/AgCl (KCl saturado), descrito anteriormente. Como se nota na Figura 45, o eletrodo de referência era colocado dentro de um tubo preenchido com solução eletrolítica. Deste tubo saía um capilar de Luggin que se estendia até o eletrodo de trabalho. O uso do capilar tem por objetivo minimizar a resistência da solução.

Os eletrodos de trabalho utilizados eram as chapas retangulares de aço carbono 1020, revestidas com carbeto de tungstênio por detonação, descritas anteriormente. Durante as medidas eletroquímicas, a área do eletrodo exposta à solução eletrolítica era de 1 cm².



FIGURA 46. VISÃO GERAL DA BANCADA DE TESTES. DA DIREITA PARA A ESQUERDA: CÉLULA DE ELETRODO PLANO, POTENCIOSTATO E MICROCOMPUTADOR

8.4.2. Instrumentos auxiliares

Para análise da morfologia e do perfil de concentração dos revestimentos foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Phillips, modelo XL 30 e um Microscópio Ótico.

As medidas de rugosidade foram obtidas pelo Rugosímetro Mitutoyo SV-40.

Além destes, foram utilizados equipamentos menores, tais como:

- Politriz (Arotec APL-2);
- Destilador (Quimis Q-341.22);
- Capela de laboratório (Permutation);
- Balança Analítica (Sartorius – BL 201S);
- Medidor de pH manual (WTW – pH330i).

CAPÍTULO 9

- RESULTADOS E DISCUSSÃO -

“As teorias parciais que existem são suficientes para
fazer previsões sobre quase todas
as situações, menos as extremas”

Stephen Hawking

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SUBSTRATO

9.1.1. Determinação da Solução de Passivação

Para que a solução de trabalho seja adequada, as três condições apresentadas no item 7.4 devem ser satisfeitas. Foram, então, testadas algumas soluções encontradas na literatura como soluções de passivação do ferro, tais como: bicarbonato de sódio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio.

A solução que melhor passivou o aço carbono 1020 foi uma solução de hidróxido de potássio (KOH) com $\text{pH} \approx 13,5$. Esta solução não atacou quimicamente o substrato e, durante a polarização anódica, os picos de passivação do ferro ficaram muito bem definidos. Na solução de bicarbonato, os picos de passivação ficaram muito juntos o que dificultaria a análise posterior dos dados.

A concentração da solução foi escolhida com base nos resultados obtidos por CERNÝ e MICKA (1989) e a concentração de 1M foi considerada adequada para o presente estudo.

As soluções aquosas de KOH 1M foram preparadas a partir de lentilhas de KOH – reagente P.A. da marca Synth – e água destilada. Como o processo de preparação é exotérmico, a solução resultante permanecia em repouso até estabilização da temperatura em 25 °C. Após, o pH era medido apenas para controle. Antes de cada teste, a solução da célula eletroquímica era renovada.

O comportamento eletroquímico do ferro é de grande interesse em diversas áreas por ser o ferro um metal bastante utilizado.

A Figura 47 apresenta uma voltametria, no sentido anódico, do ECAC com potencial de reversão para o sentido catódico em -500 mV e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Esta velocidade foi escolhida aleatoriamente. Para obtenção das primeiras curvas não devem ser utilizadas nem velocidades muito baixas, devido ao tempo de análise, nem velocidades muito altas que removam o sistema da situação de equilíbrio.

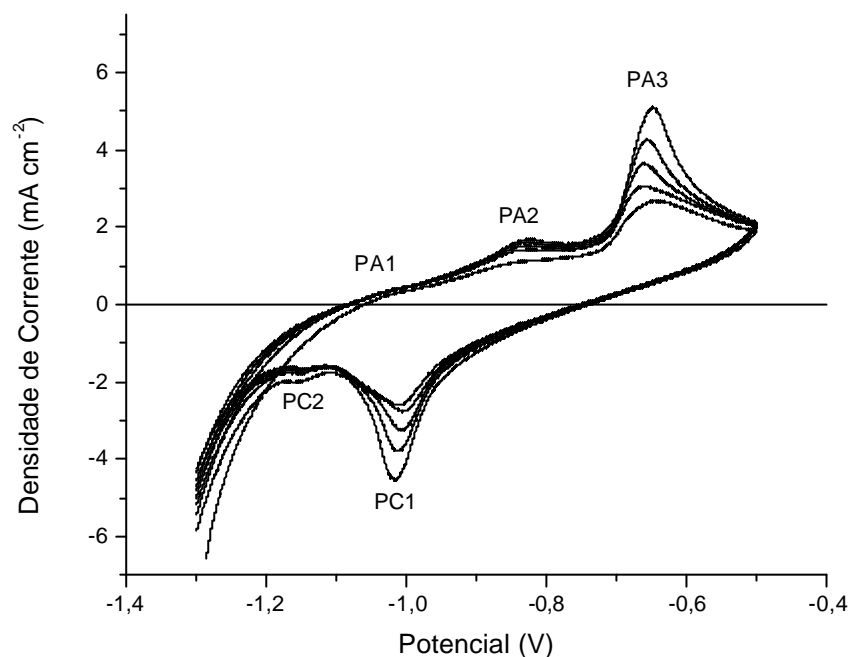


FIGURA 47. VOLTAMETRIA DO ELETRODO DE TRABALHO (ECAC). POTENCIAL DE INÍCIO: -1300 mV vs. Ag/AgCl. POTENCIAL DE REVERSÃO: -500 mV vs. Ag/AgCl. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 10 \text{ mV s}^{-1}$, 5 CICLOS.

Como se pode verificar, o voltamograma da Figura 47 apresenta quatro picos bem definidos. Os picos mais evidentes obtidos na varredura direta são os picos de oxidação (PA2 e PA3) e os demais (PC1 e PC2) os picos de redução. Este comportamento é típico para o aço carbono, conforme apresentado no Capítulo 6.

No ramo anódico, em torno de -1000 mV, observa-se um ombro referente ao primeiro pico anódico (PA1). Este pico é bem definido apenas em velocidades de varredura bastante baixas e está relacionado à oxidação do hidrogênio adsorvido ou à oxidação do ferro (CERNÝ e MICKA, 1989).

Em um potencial mais positivo, próximo a -850 mV, aparece o segundo pico anódico (PA2). Este pico é atribuído pela maioria dos pesquisadores à reação de oxidação do ferro formando o hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). A forma do pico, largo e ligeiramente assimétrico, indica a ocorrência de uma reação que se desenvolve em mais de uma etapa (CERNÝ e MICKA, 1989).

Em um potencial ainda mais positivo, em torno de -650 mV, observa-se o terceiro pico anódico (PA3). Este pico está associado à oxidação do Fe(II) a Fe (II-III). A composição dos produtos de oxidação depende das condições experimentais. Entretanto, a formação da magnetita (Fe_3O_4), mistura de Fe_2O_3 e $\text{Fe}(\text{OH})_2$, é mais provável do que do FeOOH . Nesta região também é possível a oxidação do ferro elementar (CERNÝ e MICKA, 1989).

Na varredura no sentido catódico, observa-se a presença de dois picos catódicos (PC1 e PC2). O pico (PC1), situado em torno de -1000 mV, está associado à redução das espécies originadas no pico PA3. O segundo pico catódico (PC2), próximo a -1150 mV, corresponde à reação de redução do hidróxido ferroso e do Fe_3O_4 à ferro metálico e a Fe.

Alguns pesquisadores identificaram que o pico PC1 está relacionado ao PA3 formando um par duplex e que o pico PC2 está relacionado aos picos PA1 e PA2 (CERNÝ e MICKA, 1989).

9.1.2. Velocidade de Varredura Ideal

Para determinar a velocidade de varredura ideal para o processo de passivação do aço carbono em solução de KOH 1M, foram realizadas diversas voltametrias em diferentes velocidades de varredura: 5, 10, 20, 50 e 100 mV s^{-1} . A Figura 48 compara o comportamento dos décimos ciclos destas voltametrias. Em todos os casos, a faixa de potencial utilizada foi de -1300 mV a -500 mV (vs. Ag/AgCl (KCl saturado)).

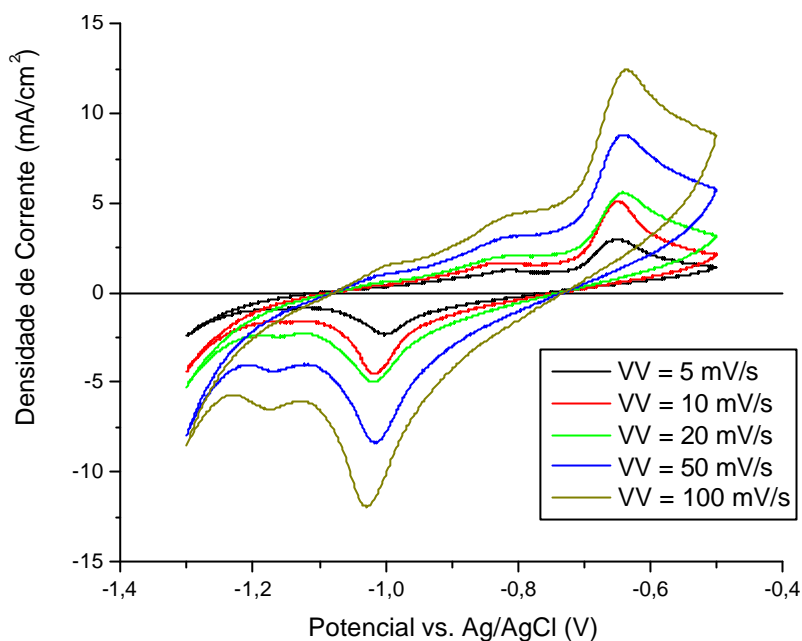


FIGURA 48. 10º. CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO CARBONO VARRIDAS A DISTINTAS VELOCIDADES DE VARREDURA, NO INTERVALO ENTRE -1300 mV E -500 mV , EM SOLUÇÃO DE KOH 1M.

A Figura 48 mostra que à medida que a velocidade de varredura aumenta, a densidade de corrente de passivação dos picos anódicos e catódicos também aumenta, porém a densidade de carga de passivação diminui, como mostra a Figura 49.

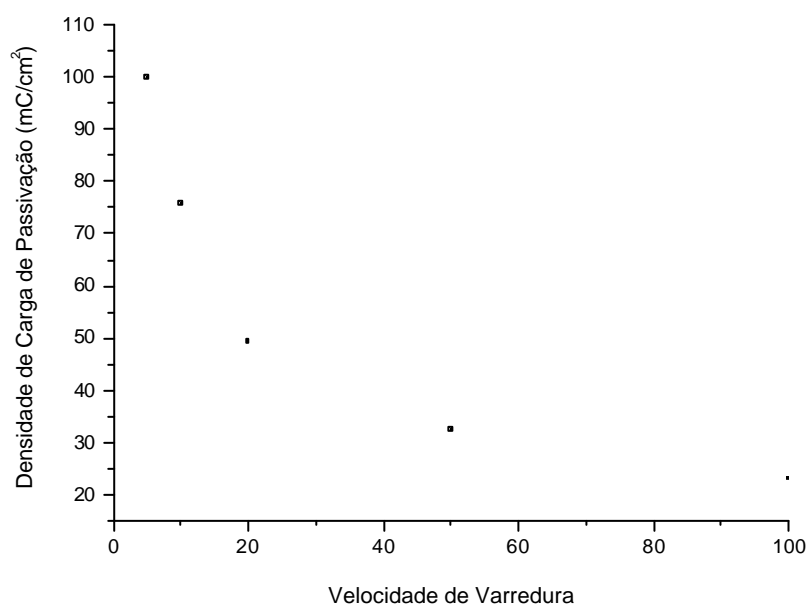


FIGURA 49. DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO VERSUS VELOCIDADE DE VARREDURA. ELETRODO CÚBICO DE AÇO CARBONO, SOLUÇÃO DE PASSIVAÇÃO: KOH 1M, 10º. CICLO.

Para dar seqüência ao estudo, escolheu-se a velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , pois nesta velocidade os picos apresentam-se bastante definidos e o tempo de análise é adequado.

9.1.3. Voltametrias Cíclicas

Objetivando estudar o comportamento eletroquímico do aço carbono na solução de passivação, foram realizadas voltametrias cíclicas na solução de hidróxido de potássio.

A Figura 50 apresenta uma voltametria cíclica obtida com o ECAC. O potencial de início foi -1300 mV , seguido por polarização no sentido anódico, reversão em -500 mV para o ramo catódico e potencial final de -1300 mV . A velocidade de varredura utilizada foi de 20 mV/s e foram realizados 10 ciclos consecutivos.

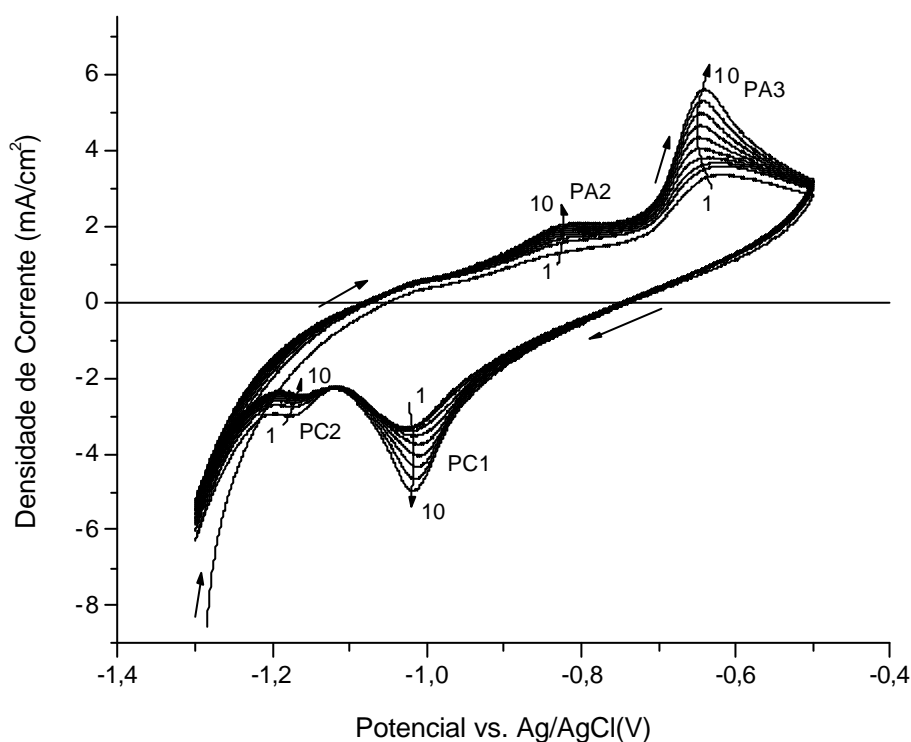


FIGURA 50. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ELETRODO DE TRABALHO DE AÇO CARBONO (ECAC). AS SETAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQÜENTES.

SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A voltametria apresentada na Figura 50 está de acordo com os resultados obtidos por SARASOLA (1988) e CERNÝ e MICKA (1989).

Como se pode verificar, a densidade de corrente de pico dos picos anódicos PA2 e PA3 aumentam à medida que vários ciclos são realizados. O mesmo ocorre para o pico de redução PC1. Já para o pico de redução PC2 a densidade de corrente de pico diminui à medida que os vários ciclos são realizados.

O aumento da densidade de corrente de pico dos processos PA3 e PC1 pode estar associado ao aumento de área superficial no pico PA2 que, por sua vez, pode ocorrer devido a um aumento do fator de rugosidade ou do processo de crescimento tri-dimensional do filme. Pode estar ocorrendo, também, um aumento da quantidade de material em PA2 como consequência da não redução total dos produtos de oxidação, o que ocasiona um acúmulo cada vez maior de material de oxidação. Já, a pequena variação observada no pico PA2 sugere que a espessura do filme formado nesta região de potencial não aumenta com ciclos sucessivos.

CERNÝ e MICKA (1989) consideram que o aumento dos picos estabiliza após cerca de dez ciclos, mas outros autores consideram que o crescimento pode continuar vagarosamente mesmo após vinte ciclos. O gráfico da Figura 51 mostra que, a partir do quarto ciclo, a densidade de corrente de pico aumenta linearmente com o número de ciclos a uma taxa praticamente constante. A tendência mostrada pela curva é que este aumento continue mesmo após os dez ciclos.

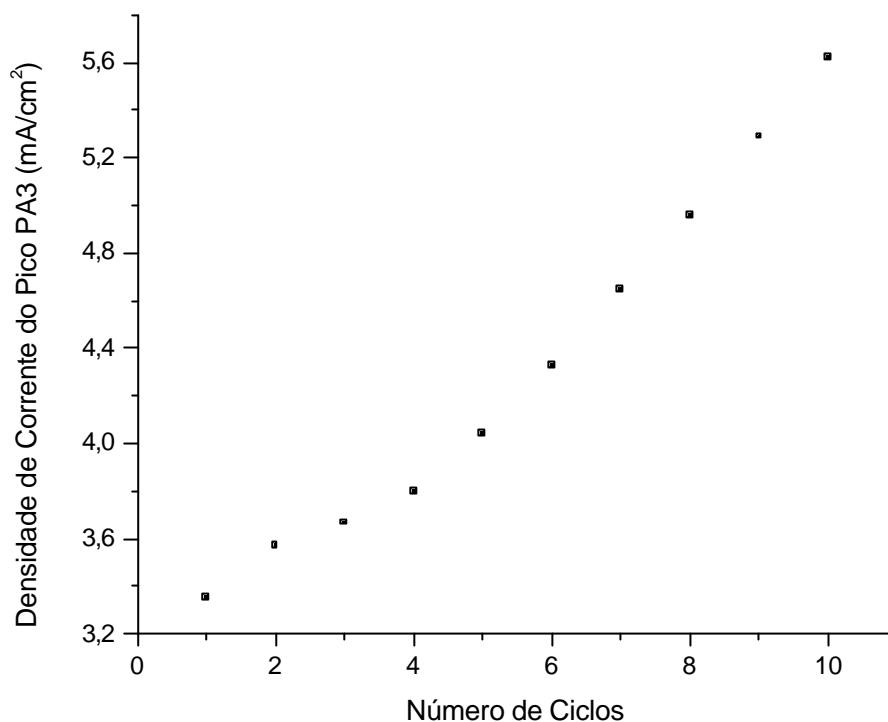


FIGURA 51. i_p VERSUS NÚMERO DE CICLOS. ELETRODO DE AÇO CARBONO. SOLUÇÃO: KOH 1M. $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 52 mostra que o sistema, no décimo ciclo, apresenta uma reprodutibilidade adequada nas diversas curvas obtidas para aço carbono.

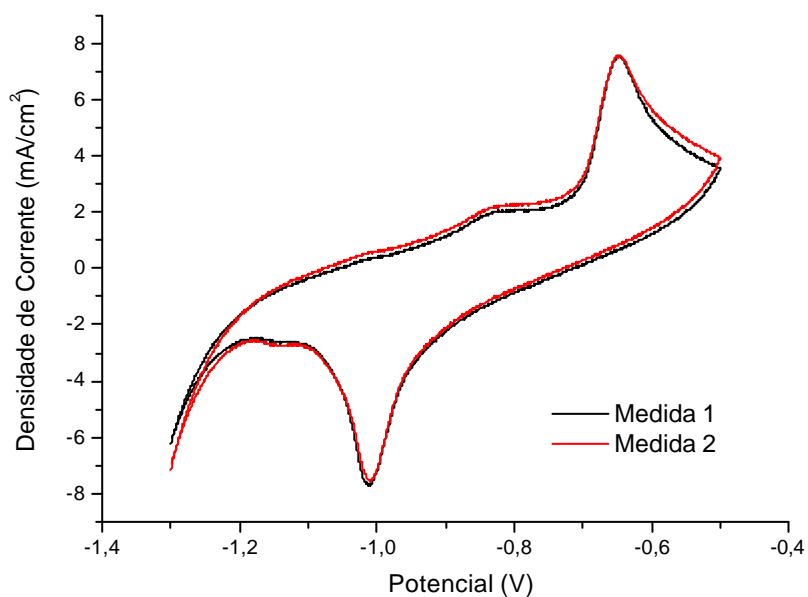


FIGURA 52. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ELETRODO DE TRABALHO DE AÇO CARBONO. 10º. CICLO. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

9.1.4. Condições Iniciais

Aqui foi estudada a influência do tempo de espera antes do início da varredura de potencial no sentido anódico sobre as curvas de passivação do aço carbono. Para tanto, o eletrodo (ECAC) foi polarizado catodicamente em um potencial de -1300 mV por tempos variáveis. Foram testados três tempos de espera: 1, 2 e 3 minutos.

Antes do início da varredura anódica, o potencial era mantido em -1300 mV por um tempo determinado (1, 2 e 3 minutos). Passado este tempo, a varredura seguia a uma velocidade de 20 mV s^{-1} até o potencial final de -500 mV. Neste potencial fazia-se a reversão até o potencial de -1300 mV. Entre os ciclos consecutivos, o tempo de espera não foi adotado.

A Figura 53 apresenta o décimo ciclo das voltametrias realizadas.

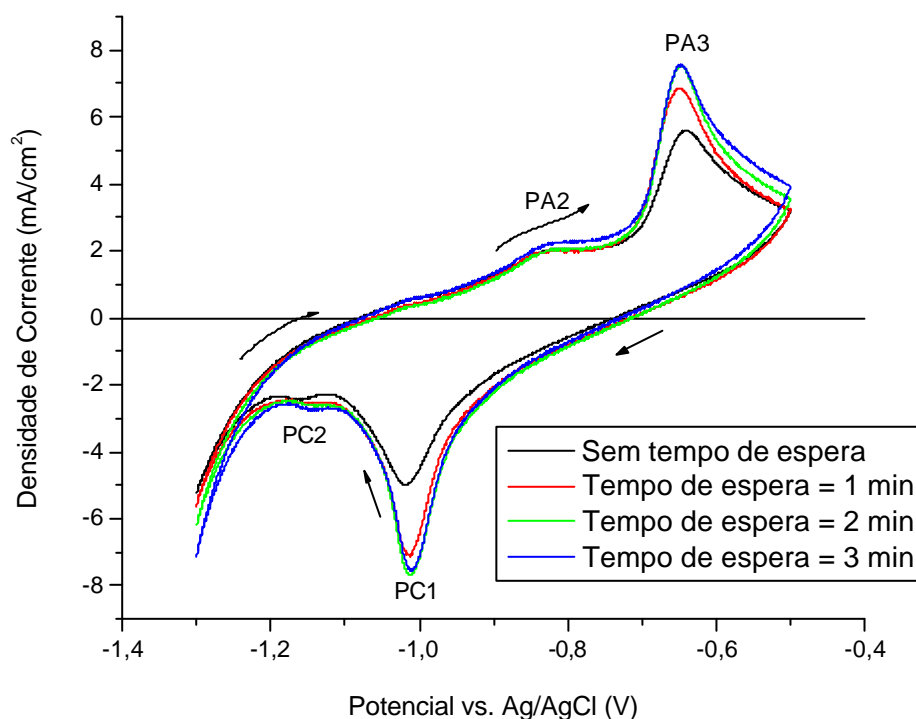


FIGURA 53. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DO ECAC OBTIDAS COM TEMPOS DE EQUILÍBRIO DE: 0, 1, 2 E 3 MIN. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$, 10° . CICLO.

Como se pode ver, ocorreu um significativo aumento da corrente do pico anódico

(PA3) e do pico catódico (PC1) quando foi utilizado o tempo de espera de um minuto. Com tempo de espera de dois minutos a carga de passivação aumentou ainda mais e, com três minutos, a carga de passivação foi praticamente igual à obtida anteriormente. A partir de três minutos, a carga de passivação não sofreu aumento significativo.

Na condição de polarização, ou seja, no potencial de -1300 mV e no pH de aproximadamente 13,5, o eletrodo de trabalho deve estar na região entre imunidade e passivação, conforme mostra o diagrama de Pourbaix do sistema ferro – água (Figura 38). Desta forma, durante o período de tempo em que o eletrodo ficou polarizado, pode ter ocorrido a formação do Fe(OH)_2 (pico PA1). Além disso, também pode ter ocorrido a redução do H^+ a H_2 , o que dificulta a reprodutibilidade do sistema.

Definiu-se como ideal o tempo de espera de três minutos antes de cada voltametria cíclica.

9.2. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS REVESTIMENTOS

9.2.1. Rugosidade Superficial

Inicialmente, foi verificada a influência da composição do pó de carbetto de tungstênio utilizado na aspersão (WC-Co, WC-CoCr, WC-NiCr) sobre a rugosidade superficial dos revestimentos obtidos com uma mesma distância de aspersão.

A rugosidade média de cada revestimento foi determinada através da média aritmética de três medidas de rugosidade realizadas para cada revestimento. As medidas foram feitas em locais diferentes do revestimento e em direções distintas. Os resultados obtidos nas diferentes direções não mostram variações maiores do que 15%.

Da Tabela 4 tem-se que para rugosidades entre 2 e 10 μm , o valor do cut off deve ser de 2,5 mm.

Os resultados dos ensaios de rugosidade são mostrados nas Tabelas 8, 9 e 10:

TABELA 8. DADOS DO ENSAIO DE RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO A

Ra médio (μm)	Distância Percorrida (mm)	Cut off (mm)
4,772	17,59	2,5
5,494	17,59	2,5
4,805	17,59	2,5

TABELA 9. DADOS DO ENSAIO DE RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO B

Ra médio (μm)	Distância Percorrida (mm)	Cut off (mm)
6,811	17,59	2,5
7,098	17,59	2,5
6,391	17,59	2,5

TABELA 10. DADOS DO ENSAIO DE RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO D

Ra médio (μm)	Distância Percorrida (mm)	Cut off (mm)
4,124	17,59	2,5
3,684	17,59	2,5
3,589	17,59	2,5

A Figura 54 mostra a variação da rugosidade média com a composição do revestimento. Todos os revestimentos comparados foram obtidos com um stand-off de 7,62 cm. Verificou-se que a adição de cromo à liga de WC-Co aumenta significativamente a rugosidade média dos revestimentos. Já o revestimento de carbeto de tungstênio contendo cromo e níquel como metais ligantes mostrou a menor rugosidade média.

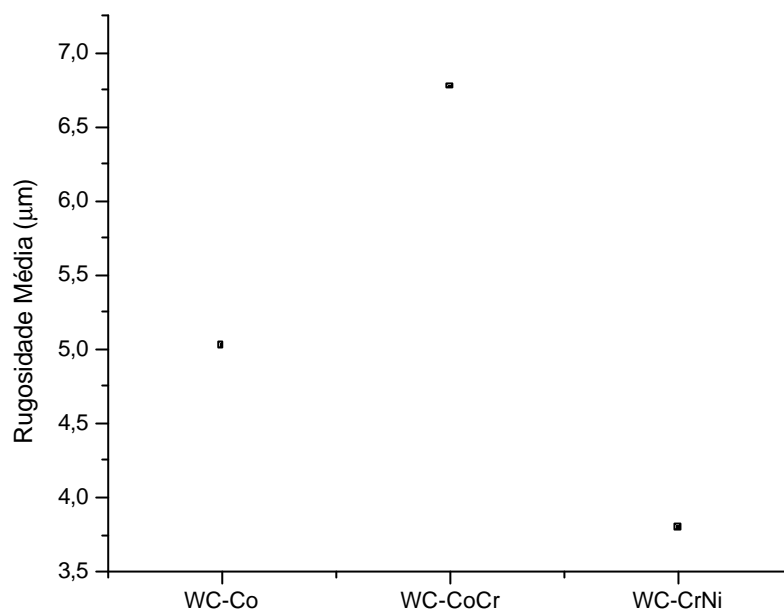


FIGURA 54. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO PÓ DE WC SOBRE A RUGOSIDADE MÉDIA DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS

Também foi verificada a influência da distância de aplicação (stand-off) do revestimento WC-NiCr sobre a rugosidade média, Tabelas 11 e 12.

TABELA 11. DADOS DO ENSAIO DE RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO C (STAND-OFF = 6,35 cm)

Ra médio (μm)	Distância Percorrida (mm)	Cut off (mm)
3,707	17,59	2,5
3,996	17,59	2,5
3,688	17,59	2,5

TABELA 12. DADOS DO ENSAIO DE RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO E (STAND-OFF = 8,89 cm)

Ra médio (μm)	Distância Percorrida (mm)	Cut off (mm)
4,003	17,59	2,5
4,072	17,59	2,5
3,893	17,59	2,5

O revestimento D foi obtido a uma distância de aplicação de 7,62 cm e os seus dados estão na Tabela 10.

A Figura 55 mostra a variação da rugosidade média com o valor do “stand-off”. Para o sistema D-Gun, a distância de aspersão normalmente utilizada é de 7,62 cm (3 pol). Assim, uma diminuição da distância para 6,35 cm (2,5 pol), praticamente não altera o valor da rugosidade média. Entretanto, aumentando-se a distância para 8,89 cm (3,5 pol), verifica-se um aumento significativo da rugosidade média.

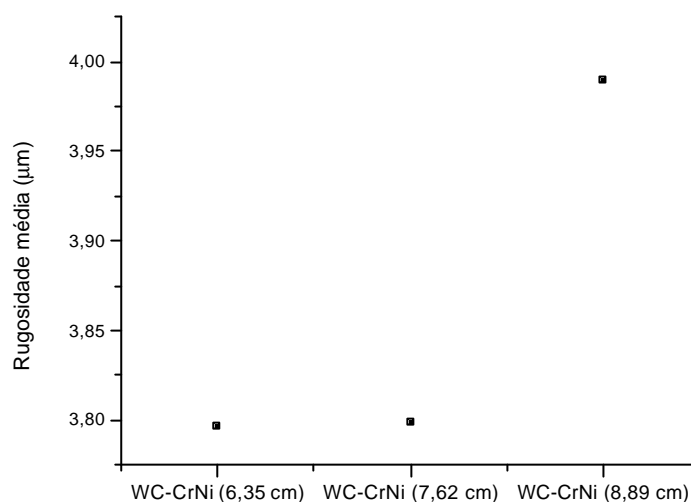


FIGURA 55. INFLUÊNCIA DO VALOR DO STAND-OFF SOBRE A RUGOSIDADE MÉDIA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS

A Tabela 13 apresenta um resumo dos valores de rugosidade média de todos os revestimentos estudados. Pode-se verificar que os revestimentos que possuem níquel e cromo como metais ligantes possuem rugosidade significativamente menor. Tais revestimentos também são mais resistentes à corrosão.

Tabela 13. Rugosidade dos revestimentos de carbetos de tungstênio

Revestimento	Rugosidade Média (μm)
A	5,024
B	6,767
C	3,797
D	3,799
E	3,989

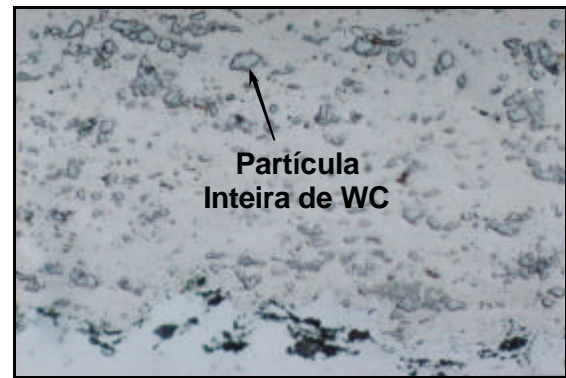
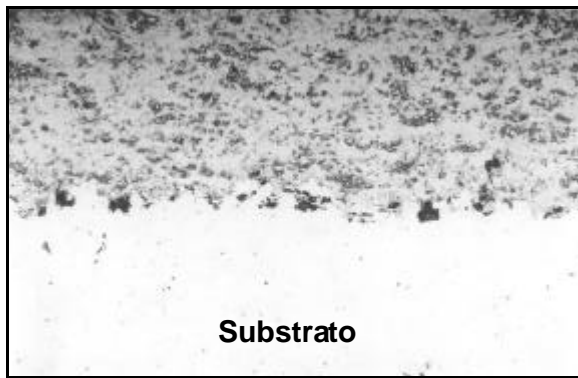
Assim, como mostra a Tabela 3, os revestimentos estudados possuem classes de rugosidade N8 e N9.

9.2.2. Microscopia Ótica (MO)

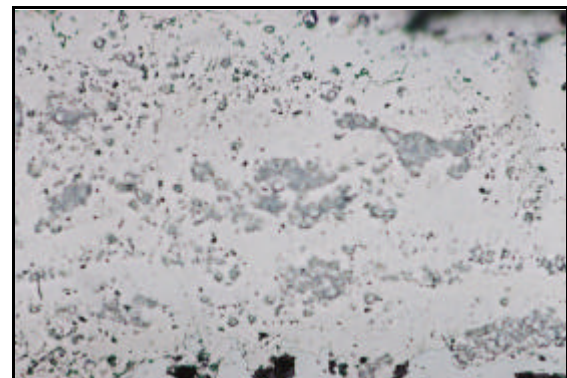
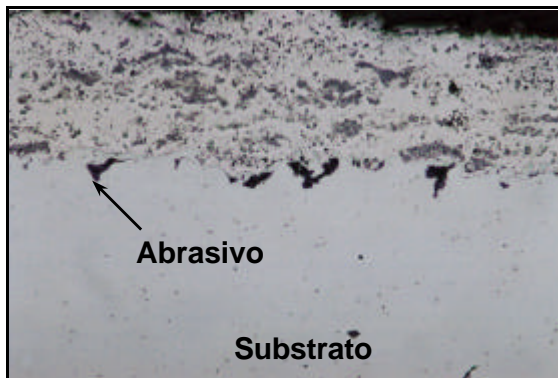
De cada corpo-de-prova foi cortada uma amostra (0,5 cm x 1,0 cm x 0,95 cm). Esta peça foi embutida em baquelite de tal maneira que a parte externa, superficial, continha uma faixa do revestimento e outra do substrato. Após, o material foi preparado para avaliação metalográfica. A amostra foi mantida em condições de isenção de umidade para evitar a deterioração das amostras. Depois de realizada a análise por MO, as amostras embutidas foram metalizadas para impedir a degradação do material.

A microscopia ótica foi utilizada para verificar a presença de porosidade e determinar a espessura dos revestimentos. As micrografias obtidas são apresentadas na Figura 56.

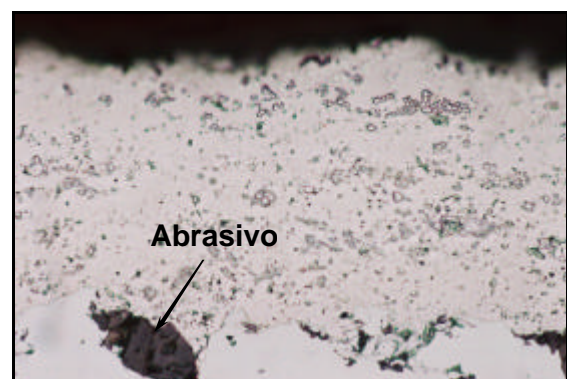
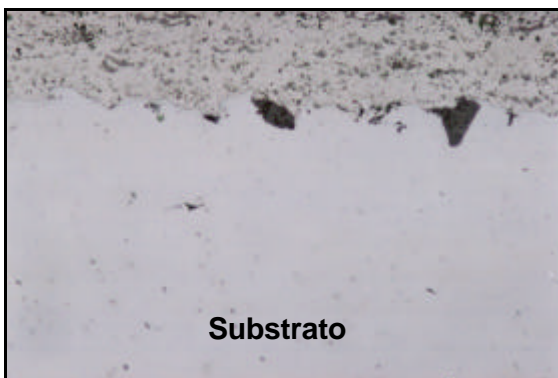
As micrografias obtidas mostram claramente a estrutura em camada dos revestimentos. Também apresentam manchas pretas entre o substrato e o revestimento. Provavelmente, estas manchas são as partículas abrasivas (Al_2O_3) utilizadas no preparo da superfície (jateamento) que não foram devidamente removidas. Além disso, pode-se verificar a presença de partículas inteiras de carbeto de tungstênio inseridas no revestimento. A técnica de microscopia ótica (aumentos de 200x e 500x) não mostrou a presença de poros passantes.



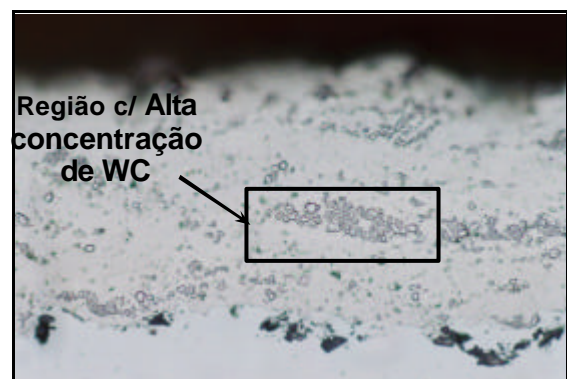
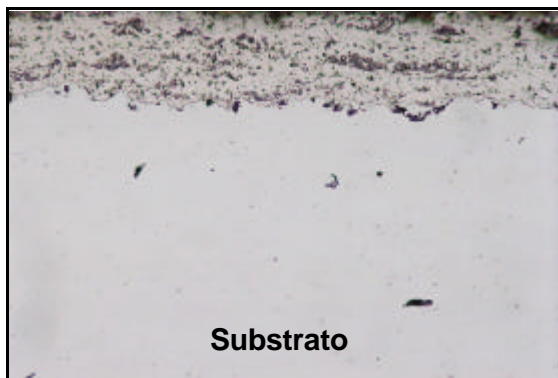
(A)



(B)



(C)



(D)

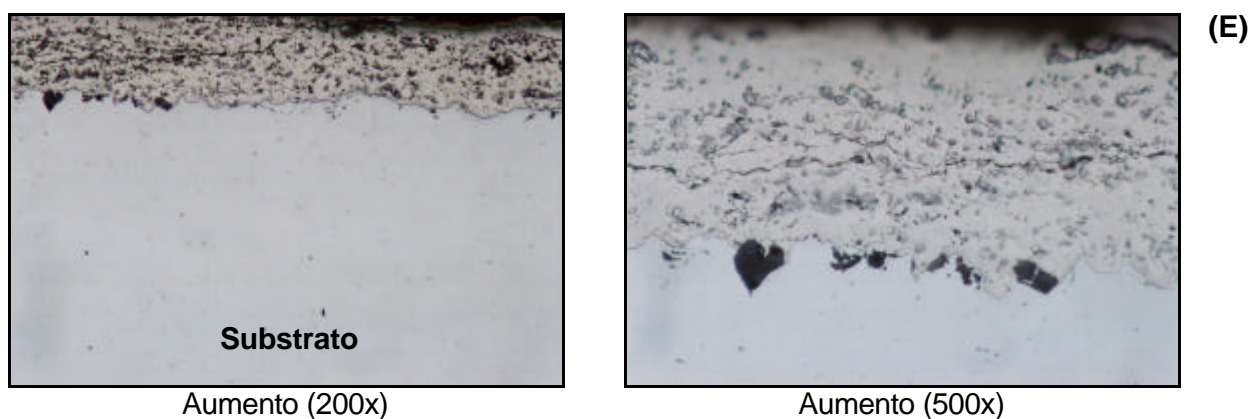


FIGURA 56. MISCROSCOPIA ÓTICA DO CORTE TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS
(A) WC-Co, (B) WC-CoCr, (C) WC-NiCr – 6,35 cm, (D) WC-NiCr – 7,62 cm e
(E) WC-NiCr – 8,89 cm

Esta técnica também foi utilizada para determinar de forma aproximada a espessura dos revestimentos. Os valores medidos estão na Tabela 14.

TABELA 14. ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS

Revestimento	Espessura (μm)
A	110 – 140
B	90 – 120
C	70 – 100
D	60 – 80
E	50 – 80

9.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O mesmo material utilizado nas análises de microscopia ótica foi utilizado na análise por MEV.

Esta análise foi feita para verificar a estrutura, a presença de poros internos e determinar o perfil de concentração dos revestimentos estudados. As micrografias obtidas são apresentadas nas seguintes figuras:

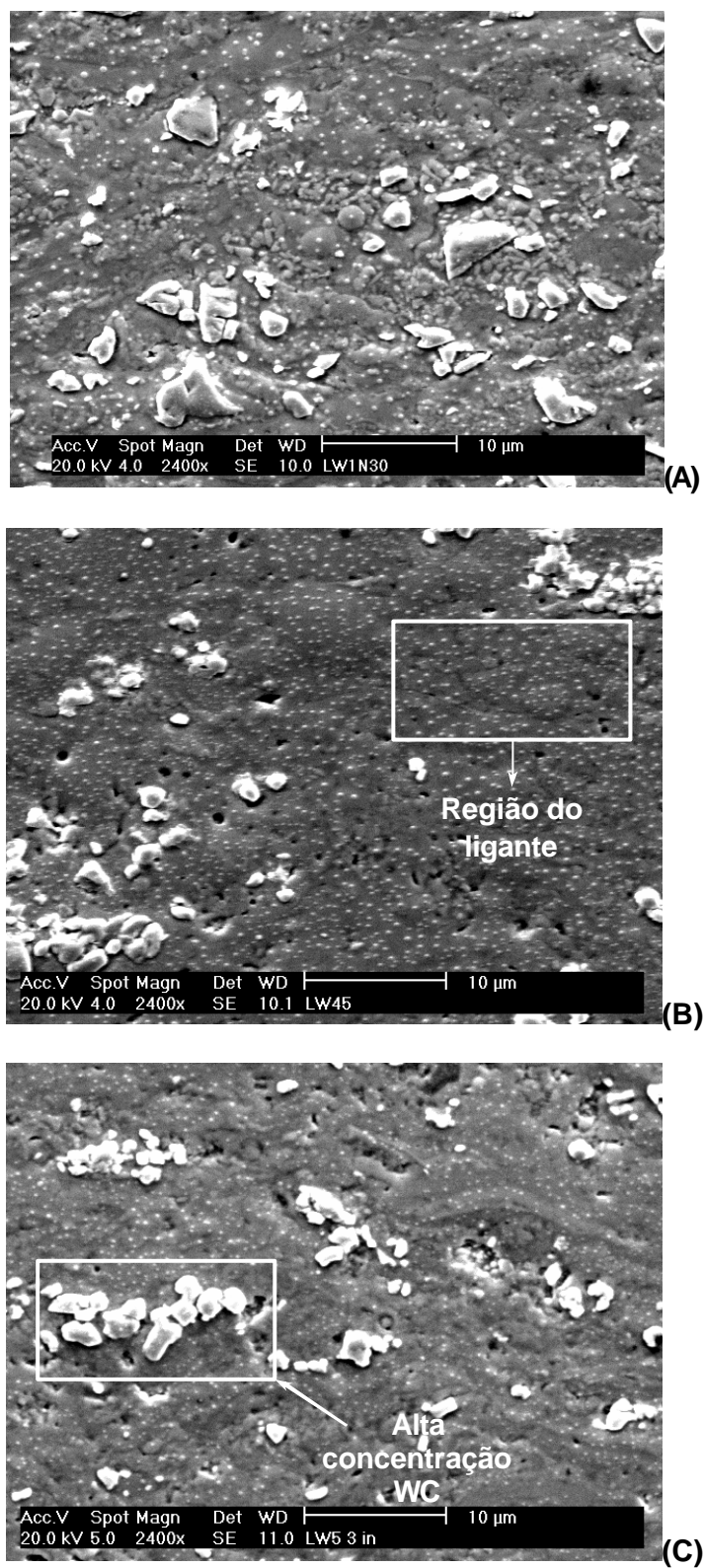


FIGURA 57. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CORTE TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS A UMA DISTÂNCIA DE ASPERSÃO = 7,62 cm
(A) WC-Co, (B) WC-CoCr e (C) WC-CrNi – AUMENTO (2400 x)

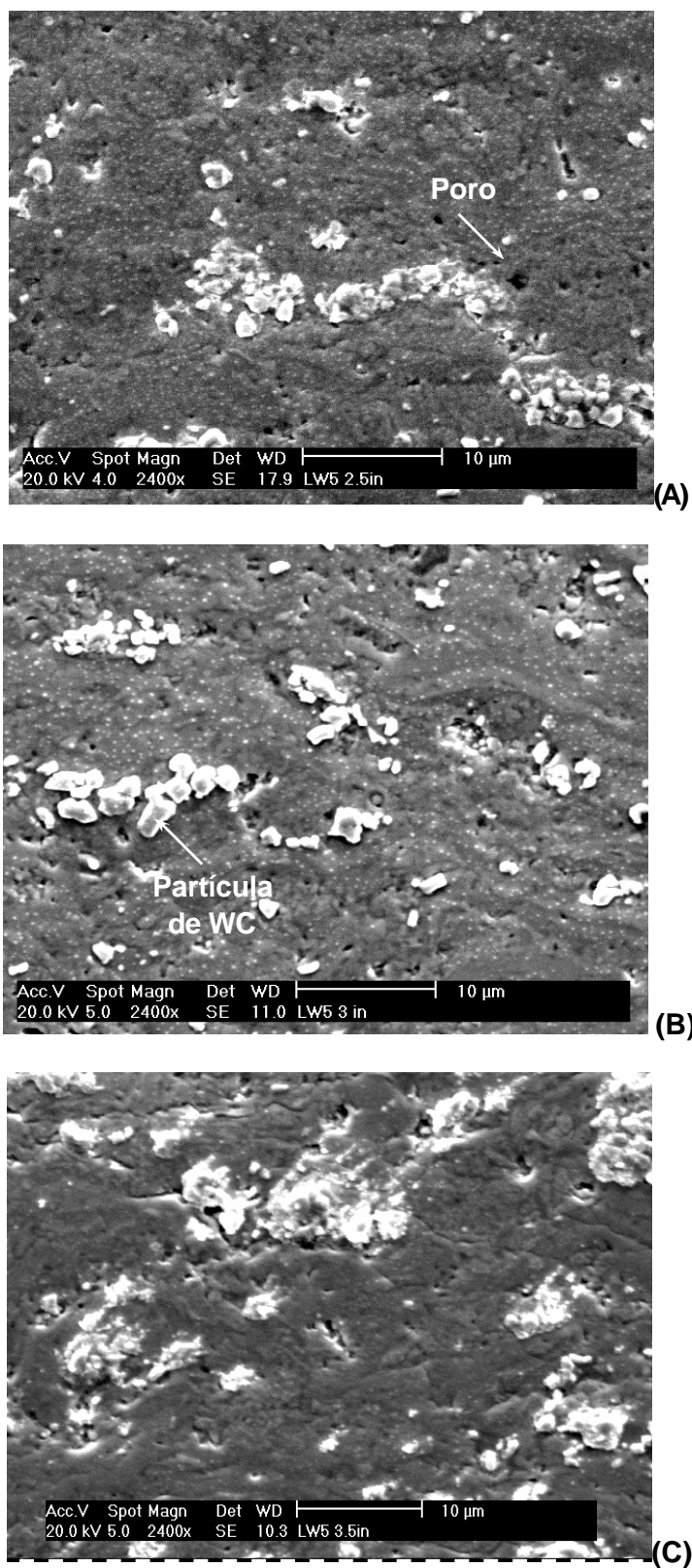


FIGURA 58. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CORTE TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE WC-CrNi OBTIDOS COM DIFERENTES DISTÂNCIAS DE APLICAÇÃO:

(A) 6,35 cm, (B) 7,62 cm E (C) 8,89 cm – AUMENTO (2400 x)

As áreas pretas presentes nestas micrografias devem estar relacionadas aos poros, vazios e trincas, ou seja, às regiões com ausência de revestimento. Como se pode notar, não há porosidade passante nos revestimentos estudados e, portanto, a técnica DAV não pode ser aplicada. Os grãos brancos são partículas de carbeto de tungstênio isoladas ou formando blocos. Como se pode verificar, as partículas de carbeto não estão homogeneamente distribuídas pelo revestimento. Algumas regiões apresentam uma maior quantidade de carbeto enquanto outras são formadas apenas pela matriz metálica. Além disso, pode-se verificar a estrutura em camadas destes revestimentos, típico de revestimentos obtidos por aspersão térmica.

Com relação ao perfil de concentração obtido por EDX, os dados não mostram qualquer tendência de aumento ou diminuição da concentração dos elementos à medida que as camadas se afastam do substrato para a superfície do revestimento. A concentração dos elementos dentro do revestimento é praticamente constante. O perfil de concentração dos elementos é apresentado nas Tabelas 15, 16, 17, 18 e 19.

TABELA 15. COMPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO WC-Co (%WT)

Elementos	Composição Nominal do Pó	1ª. Camada	2ª. Camada	3ª. Camada	4ª. Camada	5ª. Camada
W	85	88,19	87,451	87,471	85,582	85,506
Co	11	11,097	11,645	11,764	11,459	10,105
Ni	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-
C	4	0,058	0,05	0,053	0,049	0,061
O	-	0,655	0,854	0,711	0,61	0,79
Fe	-	-	-	-	1,168	2,846

TABELA 16. COMPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO WC-CoCr (%WT)

Elementos	Composição Nominal do Pó	1ª. Camada	2ª. Camada	3ª. Camada	4ª. Camada	5ª. Camada
W	81	84,055	86,512	85,166	83,809	81,739
Co	10	10,413	8,769	9,21	10,426	11,757
Ni	-	-	-	-	-	-
Cr	4	4,972	4,186	4,909	5,132	5,685
C	5	0,061	0,053	0,055	0,053	0,057
O	-	0,499	0,481	0,66	0,579	0,761
Fe	-	-	-	-	-	-

TABELA 17. COMPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO WC-CrNi - 6,35 cm (%WT)

Elementos	Composição Nominal do Pó	1ª. Camada	2ª. Camada	3ª. Camada	4ª. Camada	5ª. Camada
W	70,5	77,969	78,685	79,212	75,815	78,814
Co	-	-	-	-	-	-
Ni	5	4,567	3,221	3,124	3,527	3,675
Cr	19	16,158	17,49	16,563	19,598	16,692
C	5,5	-	0,059	0,066	0,059	0,053
O	-	1,306	0,545	1,035	0,901	0,766
Fe	-	-	-	-	-	-

TABELA 18. COMPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO WC-CrNi - 7,62 cm (%WT)

Elementos	Composição Nominal do Pó	1ª. Camada	2ª. Camada	3ª. Camada	4ª. Camada	5ª. Camada
W	70,5	77,924	76,799	76,956	79,77	76,049
Co	-	-	-	-	-	-
Ni	5	4,131	4,3	4,402	3,918	4,536
Cr	19	17,226	17,983	18,221	15,698	18,652
C	5,5	0,052	0,065	0,063	0,049	0,055
O	-	0,667	0,853	0,718	0,564	0,708
Fe	-	-	-	-	-	-

TABELA 19. COMPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO WC-CrNi - 8,89 cm (%WT)

Elementos	Composição Nominal do Pó	1ª. Camada	2ª. Camada	3ª. Camada	4ª. Camada	5ª. Camada
W	70,5	76,138	78,114	77,865	77,171	79,268
Co	-	-	-	-	-	-
Ni	5	4,627	3,403	4,111	3,35	4,227
Cr	19	17,695	17,558	17,228	18,493	15,725
C	5,5	0,076	0,072	0,068	0,067	0,062
O	-	1,194	0,0854	0,729	0,919	0,718
Fe	-	-	-	-	-	-

Além disso, pode-se verificar que a quantidade de carbono no revestimento é bem inferior à quantidade deste elemento no pó. Assim, pode-se concluir que ocorreu uma significativa decarburização do material durante o processo de aspersão utilizado. Dentre as ligas utilizadas, a que possuía apenas cobalto como elemento ligante sofreu a maior perda de carbono. A perda de carbono nas outras duas ligas foi praticamente igual. Com relação à distância da pistola em relação ao substrato, tem-se que quanto maior é a distância, maior é a perda de carbono.

9.3. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA DOS REVESTIMENTOS EM MEIO ALCALINO

9.3.1. Análise Voltamétrica

Com o objetivo de estudar o comportamento eletroquímico dos revestimentos de carbetos de tungstênio cimentados, obtidos a partir de diferentes ligas e distâncias de aspersão através da técnica de detonação, foram realizadas voltametrias cíclicas em

solução aquosa de hidróxido de potássio. Neste estudo, foram utilizadas as mesmas condições de estudo do substrato.

A Figura 59 apresenta a voltametria cíclica do revestimento A (WC-Co).

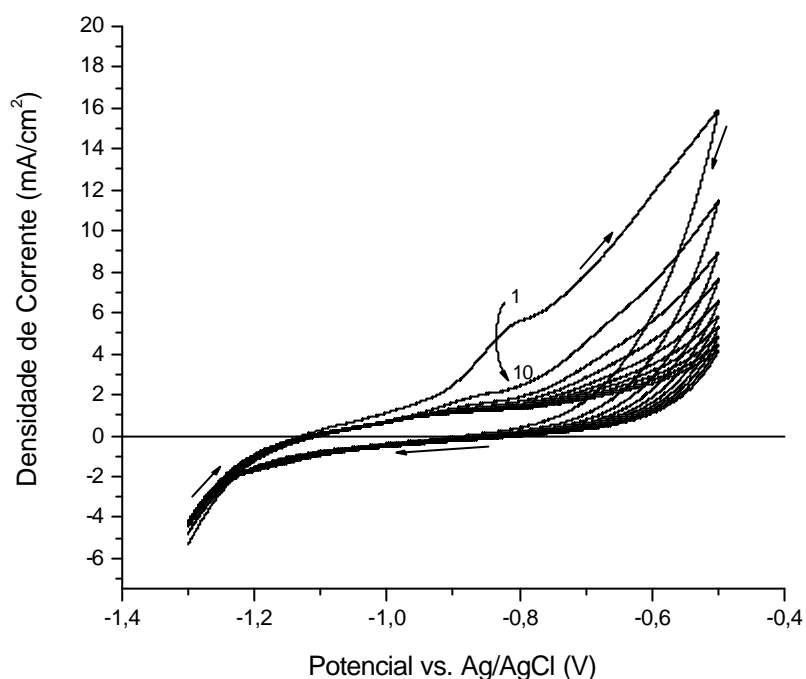


FIGURA 59. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO REVESTIMENTO A, 10 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQÜENTES, SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Analisando-se a voltametria cíclica da Figura 59, verifica-se que o potencial de início de reação de dissolução deste revestimento está em torno de -1100 mV . Além disso, o primeiro ciclo apresenta um ombro no potencial de -830 mV . Nos ciclos subsequentes, a densidade de corrente diminui significativamente, estabilizando em aproximadamente $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ na região do ombro.

A Figura 60 apresenta a voltametria cíclica do revestimento B (WC-CoCr).

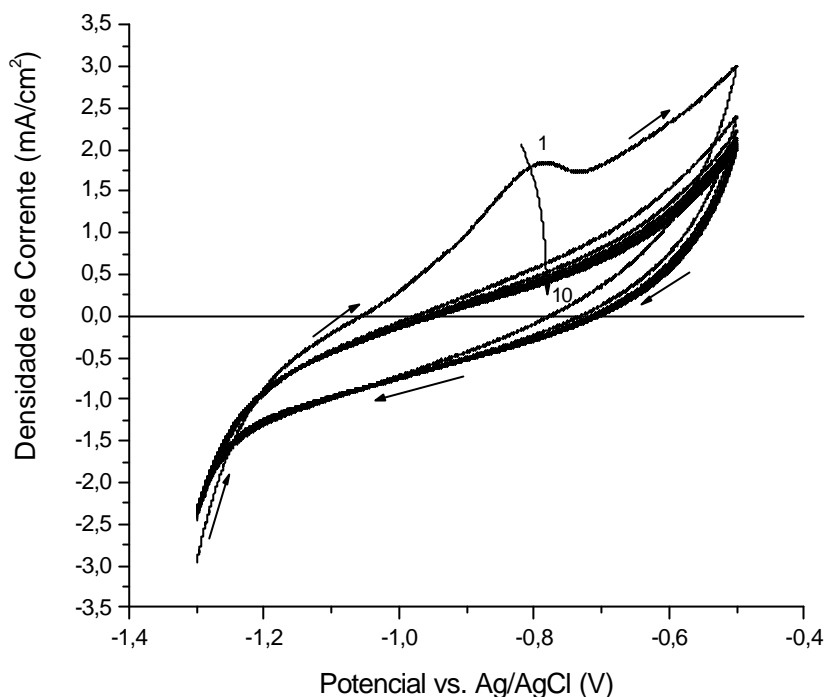


FIGURA 60. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO REVESTIMENTO B, 10 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQÜENTES, SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

O primeiro ciclo voltamétrico obtido para o revestimento B apresentou um pico bem definido em um potencial de aproximadamente -800 mV e a densidade de corrente de pico obtida foi de $1,8 \text{ mA cm}^{-2}$. Nos ciclos posteriores o pico desapareceu completamente e o potencial na densidade de corrente igual a zero passou de -1050 mV para cerca -950 mV .

A Figura 61 apresenta a voltametria cíclica do revestimento C.

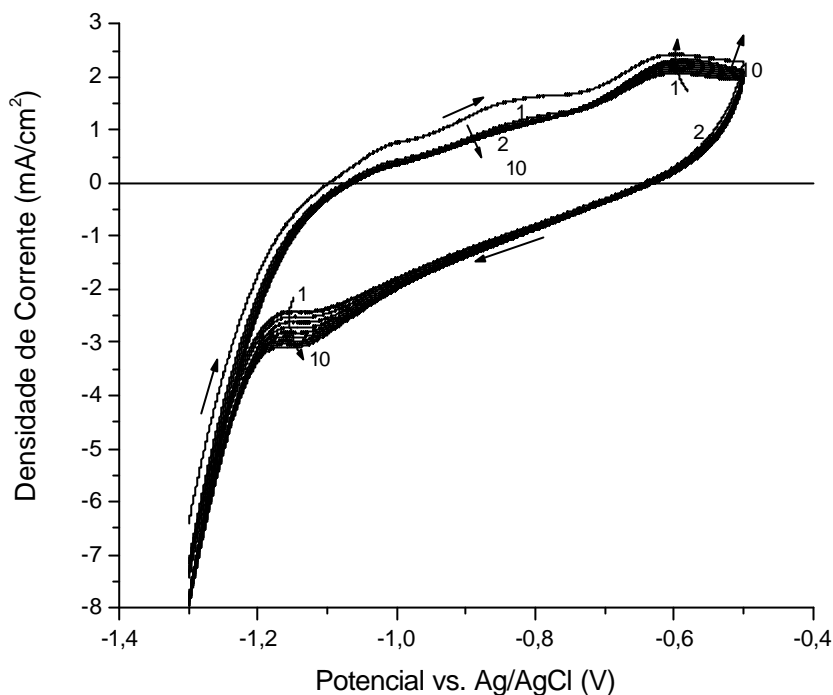


FIGURA 61. VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O REVESTIMENTO C. DISTÂNCIA DE ASPERSÃO: 6,35 cm, 10 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQÜENTES, SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

O voltamograma apresentado na Figura 61 mostra três picos anódicos e um pico catódico. Entre o primeiro e o segundo ciclo pode-se verificar uma diminuição nas densidades de corrente de todos os picos. No entanto, a partir do segundo ciclo, a carga de passivação do terceiro pico anódico (potencial de pico em aproximadamente -630 mV) aumenta com o número de ciclo. Isto pode indicar um acúmulo de material de oxidação sobre o eletrodo de trabalho. O mesmo acontece com o pico catódico encontrado em um potencial de -1150 mV . Para este revestimento, o potencial de início do processo de dissolução foi de cerca de -1100 mV .

A Figura 62 apresenta a voltametria cíclica do revestimento obtido a partir da liga WC-NiCr com uma distância de aplicação de $7,62 \text{ cm}$.

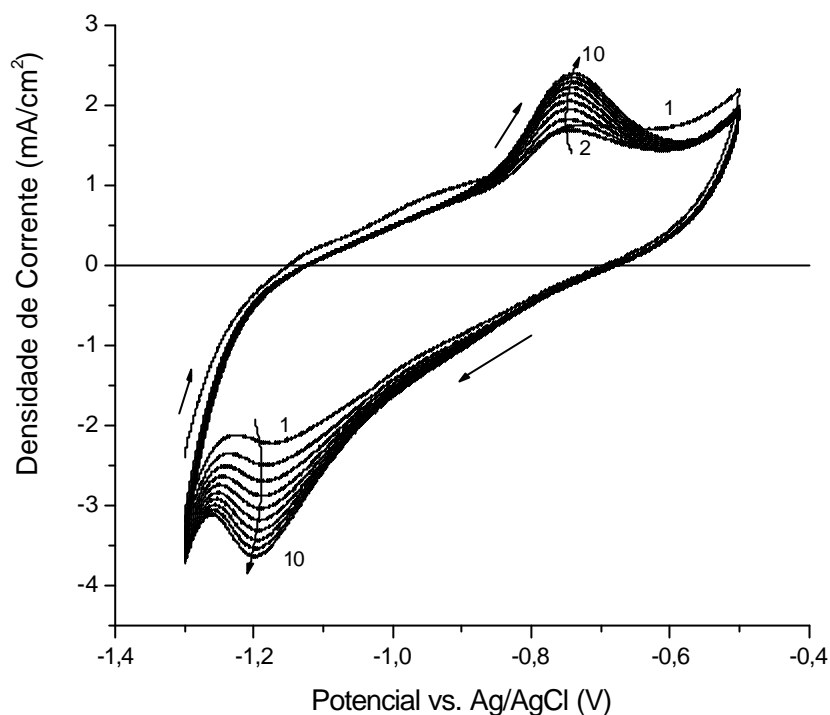


FIGURA 62. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO REVESTIMENTO D. DISTÂNCIA DE ASPERSÃO: 7,62 CM, 10 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQÜENTES, SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Apesar deste revestimento apresentar a mesma composição do revestimento anterior, e diferenciar-se apenas pela distância de aplicação, o comportamento eletroquímico foi bastante diferente. Este revestimento apresentou um pico de passivação anódico, muito bem definido, em um potencial de -750 mV e um pico de passivação catódico em um potencial de -1200 mV . A carga de passivação dos dois picos aumentou com o número de ciclos, mostrando um aumento da superfície devido ao aumento de materiais de reação ou ao aumento da área livre para reação. O aumento da área livre de reação pode ser decorrente de um processo de limpeza causada pela ciclagem para a região catódica. O processo de aspensão térmica forma sobre a superfície do eletrodo uma certa quantidade de óxidos que funcionam como um filme isolante, fazendo com que a área para reação seja pequena. A varredura para a região catódica remove parte deste óxido, expondo uma região cada vez maior do eletrodo durante as ciclagens sucessivas.

A Figura 63 mostra a variação da densidade de carga de passivação do pico anódico do revestimento D com o número de ciclos.

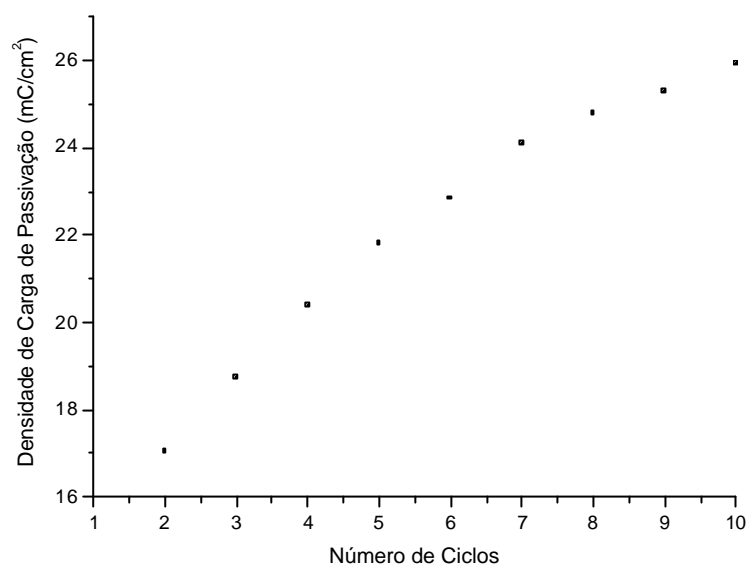


FIGURA 63. DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO PICO ANÓDICO DO REVESTIMENTO D VERSUS NÚMERO DE CICLOS. VOLTAMETRIA EM KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Esta figura mostra uma tendência de estabilização da densidade de carga de passivação com a ciclagem. Para este revestimento, o potencial de início de reação foi de -1150 mV .

O gráfico apresentado na Figura 64 mostra que há uma tendência de equilíbrio na razão entre as cargas de passivação do processo de oxidação e as cargas do processo de redução com os ciclos sucessivos, o que demonstra que o processo tende a uma condição de estabilidade.

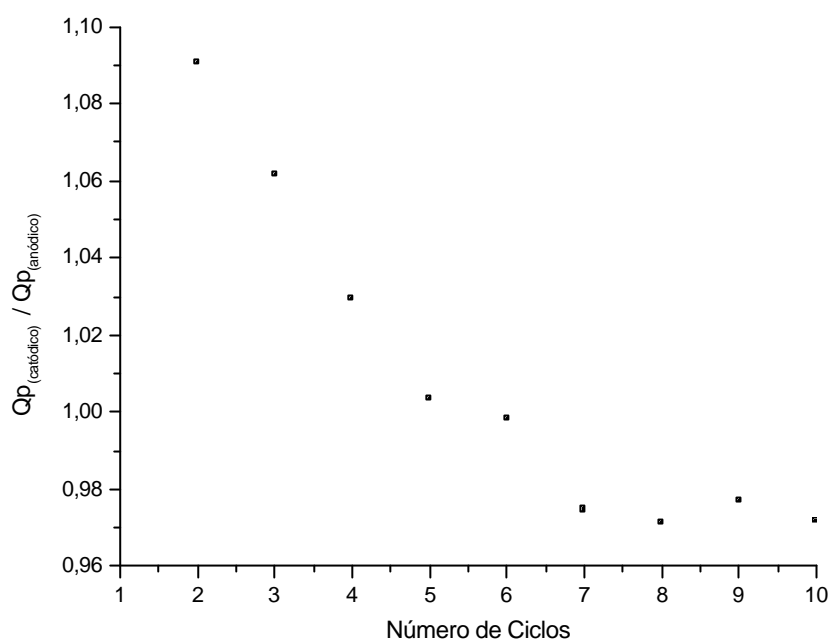


FIGURA 64. RELAÇÃO ENTRE A DENSIDADE DE CARGA DO PICO CATÓDICO E A DO PICO ANÓDICO VERSUS NÚMERO DE CICLOS. VOLTAMETRIA DO REVESTIMENTO D EM SOLUÇÃO DE KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

O comportamento eletroquímico do revestimento E (WC-NiCr e distância de aplicação de 8,89 cm) é idêntico ao do revestimento C (mesma composição e distância de 6,35 cm), como mostra a Figura 65. O potencial de início de reação de dissolução deste revestimento foi de -1080 mV .

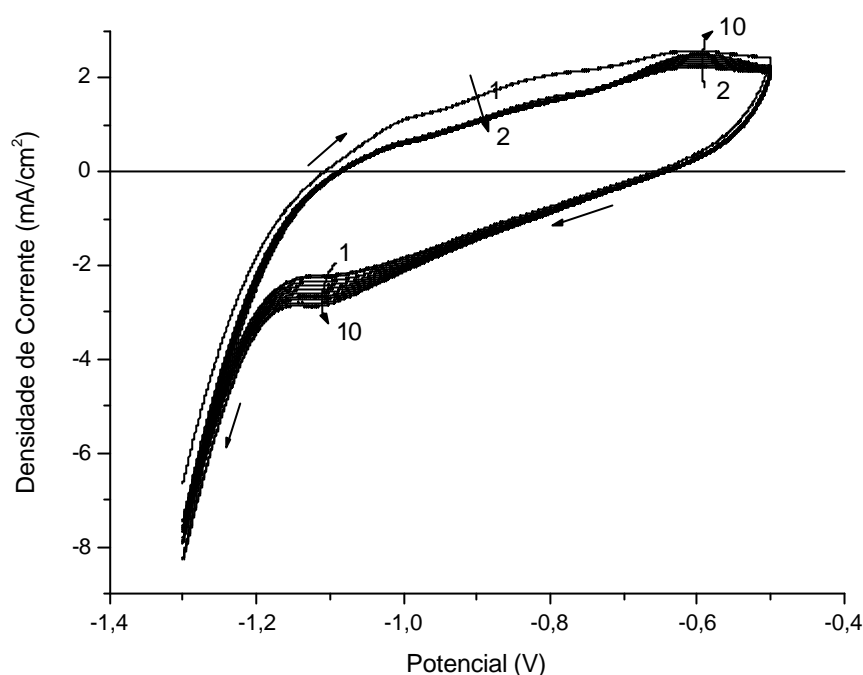


FIGURA 65. VOLTAMETRIA CÍCLICA DO REVESTIMENTO E. DISTÂNCIA DE ASPERSÃO: 8,89 cm, 10 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQÜENTES, SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Como se pode verificar, a técnica de voltametria cíclica é utilizada na determinação das regiões de potencial onde ocorrem os processos de dissolução e passivação e, também, na determinação das densidades de carga e corrente do processo de passivação. As figuras a seguir (66 e 67) comparam as voltametrias obtidas.

A Figura 66 apresenta o décimo ciclo das voltametrias cíclicas dos revestimentos A, B e D.

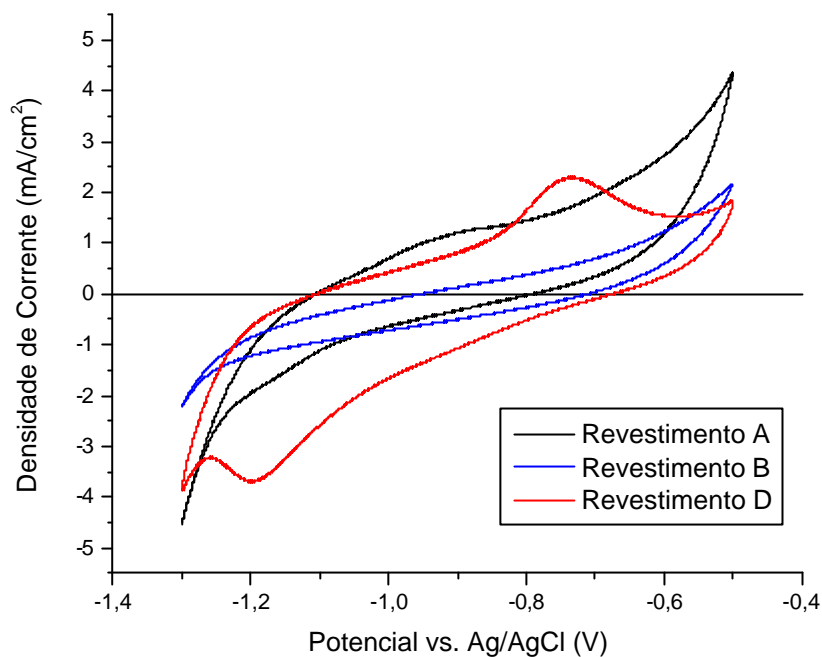


FIGURA 66. VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS REVESTIMENTOS A, B E D. 10^o. CICLOS. SOLUÇÃO: KOH 1M, VV = 20 mV s⁻¹.

A Figura 67 apresenta apenas o décimo ciclo das curvas voltamétricas dos revestimentos C, D e E.

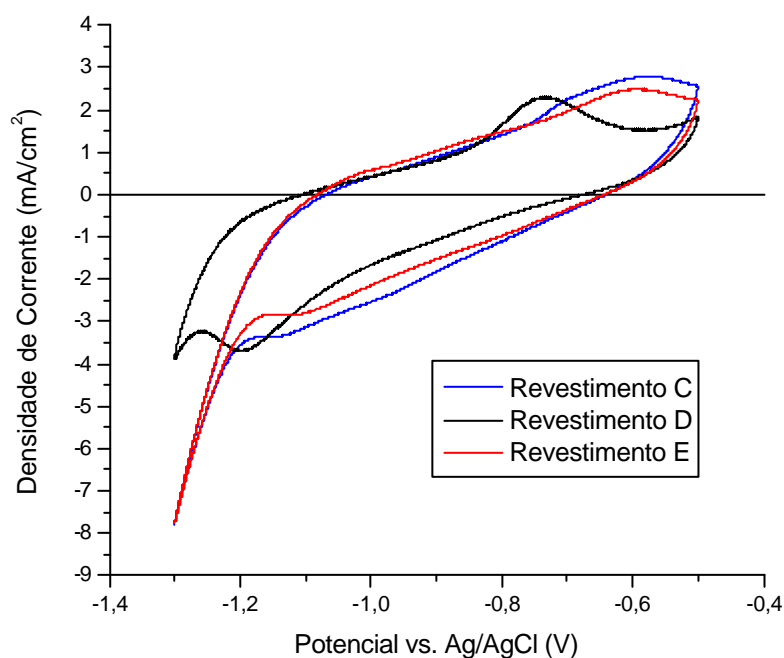


FIGURA 67. VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS REVESTIMENTOS C, D E E. 10^o. CICLOS. SOLUÇÃO: KOH 1M, VV = 20 mV s⁻¹.

9.3.2. Análise por Potencial de Circuito Aberto

Para o estudo da estabilidade eletroquímica dos revestimentos foi utilizada a técnica de potencial de circuito aberto (OCP). O valor de OCP é o potencial em que o material estabiliza após 55 minutos de imersão, conforme norma ASTM.

A Figura 68 mostra a relação entre a composição química das ligas e a estabilidade eletroquímica dos revestimentos obtidos em solução fortemente alcalina.

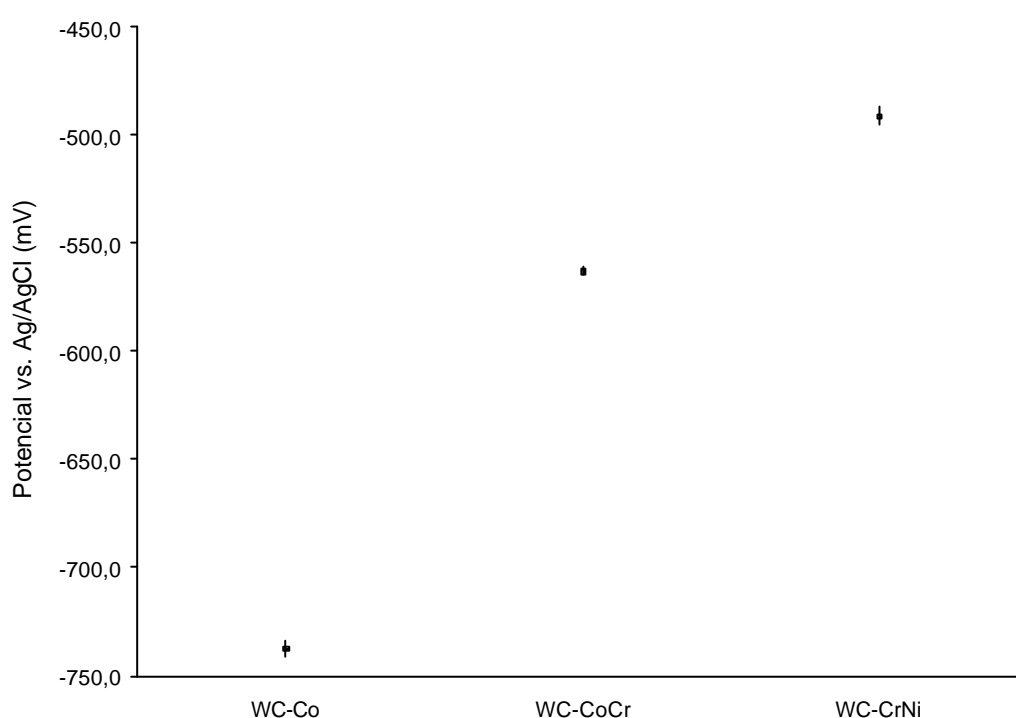


FIGURA 68. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO VERSUS COMPOSIÇÃO DAS LIGAS DE WC.

SOLUÇÃO ELETROLÍTICA: KOH 1M.

Este gráfico mostra claramente que a adição de cromo à liga WC-Co torna o revestimento mais nobre e, portanto, termodinamicamente mais resistente à corrosão. Isto é verificado pelo valor do potencial de circuito aberto do revestimento WC-CoCr que é cerca de 170 mV mais positivo do que do revestimento WC-Co. Este comportamento está relacionado à formação de um óxido estável e protetor sobre o revestimento. Da mesma forma, alterando-se os metais ligantes de cobalto-cromo para cromo-níquel,

também ocorre um aumento do potencial de circuito aberto. Este aumento de 72 mV ocorre pelo simples fato de que o níquel é mais resistente à corrosão do que o cobalto. Assim, tem-se que o revestimento obtido a partir da liga WC-CrNi é o termodinamicamente mais estável no meio analisado.

A Figura 69 mostra a relação entre a distância de aplicação dos revestimentos e as suas respectivas estabilidades eletroquímicas, em solução fortemente alcalina.

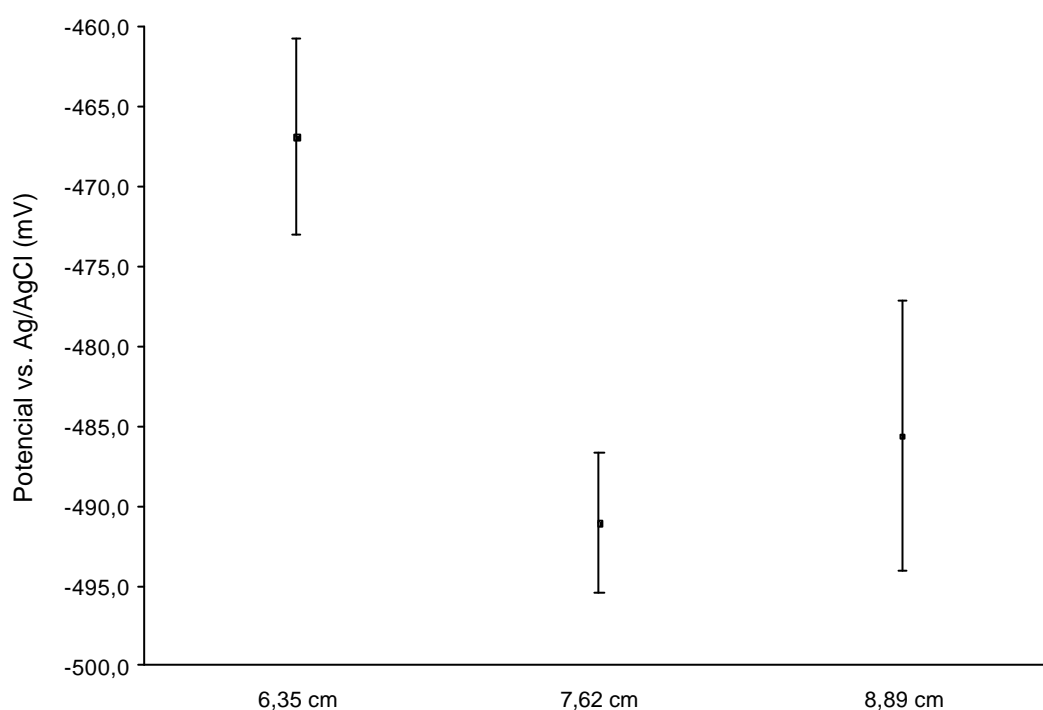


FIGURA 69. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO VERSUS DISTÂNCIA DE ASPERSÃO.

REVESTIMENTO: WC-CrNi. SOLUÇÃO ELETROLÍTICA: KOH 1M.

Como se pode perceber, uma diminuição de 1,27 cm na distância de aspersão provoca um aumento de aproximadamente 24 mV no potencial de circuito aberto do revestimento. Já o aumento da distância de aspersão no mesmo valor provoca um aumento do potencial de circuito aberto de apenas 5 mV. Desta forma, em ambos os casos, o revestimento tornou-se mais nobre, ou termodinamicamente menos susceptível à corrosão, com uma simples variação da distância entre a pistola de detonação e a peça

a ser revestida. Cabe salientar, no entanto, que as variações encontradas para os valores de OCP foram muito pequenas. Dentre as três distâncias analisadas, a que produz o revestimento mais estável em KOH é a de 6,35 cm (revestimento C).

A Tabela 20 apresenta de forma resumida os potenciais de estabilização de todos os revestimentos estudados em KOH 1M.

TABELA 20. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP) DOS REVESTIMENTOS DE WC

Corpo-de-prova	Revestimento	Stand-Off (cm)	OCP (mV)
A	WC-Co	7,62	- 737,2
B	WC-CoCr	7,62	- 562,9
C	WC-CrNi	6,35	- 466,9
D	WC-CrNi	7,62	- 491,0
E	WC-CrNi	8,89	- 485,6

9.3.3. Análise por Resistência de Polarização Linear (RPL)

Nesta etapa foram levantadas as curvas dos ensaios potenciodinâmicos de faixa estreita de potencial com velocidade de varredura de 0,2 mV/s. Esta baixa velocidade de varredura foi utilizada para garantir o equilíbrio do sistema durante a análise. A partir destas curvas determinou-se o valor da resistência de polarização (R_p) de cada revestimento. Para tanto, foram realizadas três medidas para cada revestimento e calculada a resistência média. Este valor será utilizado, posteriormente, no cálculo da i_{corr} .

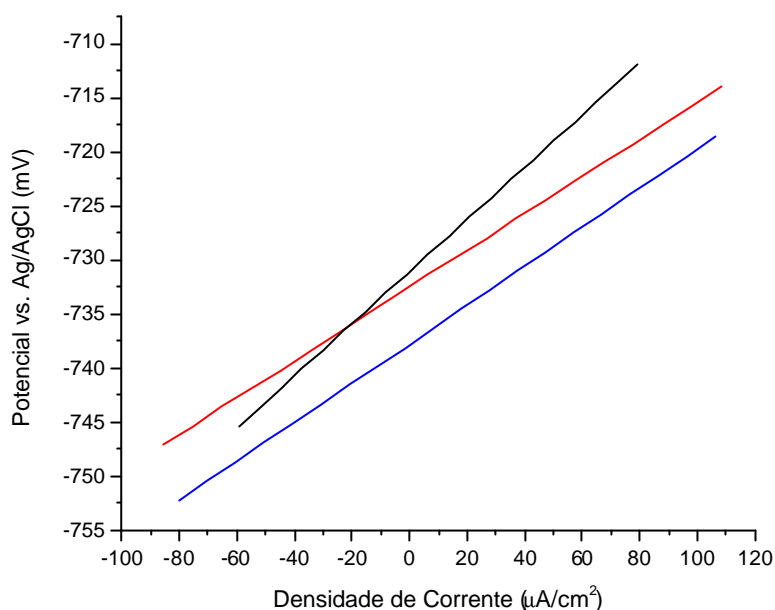


FIGURA 70. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO REVESTIMENTO A (WC-Co).
SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$

Como se pode verificar, a curva em preto apresenta uma inclinação diferente das outras curvas. Esta diferença indica que a resistência que o material oferece à oxidação no ponto analisado é diferente. Isto pode ser consequência da não homogeneidade do revestimento ou da região analisada estar mais oxidada que as demais.

A análise destas curvas fornece os dados apresentados na Tabela 21:

TABELA 21. RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO REVESTIMENTO A.

	$E (i = 0) \text{ (mV)}$	$R_p \text{ (}\Omega \cdot \text{cm}^2\text{)}$	Coef.
1	- 734,0	248	1,000
2	- 741,4	185	0,999
3	- 736,1	173	0,998
Média	- 737,2	202 ± 40	

A Figura 71 apresenta as curvas de resistência de polarização linear do revestimento B.

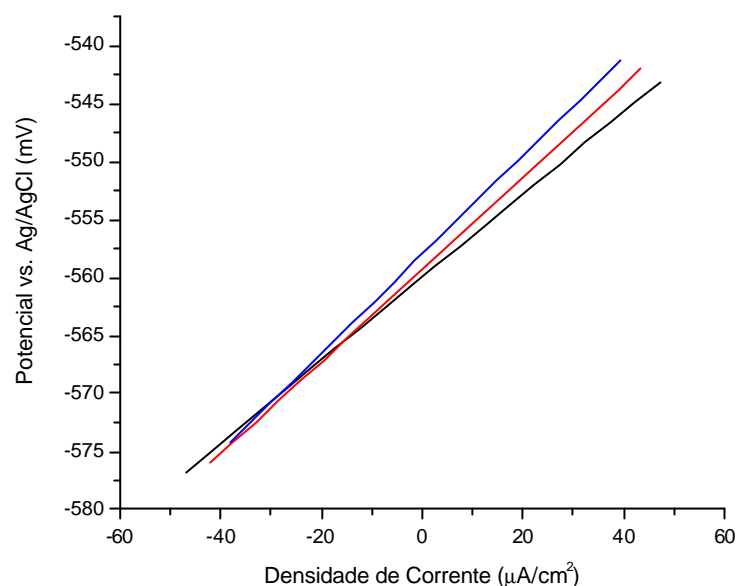


FIGURA 71. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO REVESTIMENTO B (WC-CoCr).
SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$

Para o revestimento B, as três curvas obtidas apresentam praticamente a mesma inclinação e, portanto, muito pouca variação na resistência à oxidação das regiões estudadas.

A análise destas curvas fornece os dados da Tabela 22:

TABELA 22. RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO REVESTIMENTO B.

	E (i = 0) (mV)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Coef.
1	- 564,0	358	0,999
2	- 564,3	395	0,998
3	- 560,5	426	0,999
Média	- 562,9	393 \pm 34	

A Figura 72 apresenta as curvas de resistência de polarização linear do revestimento C.

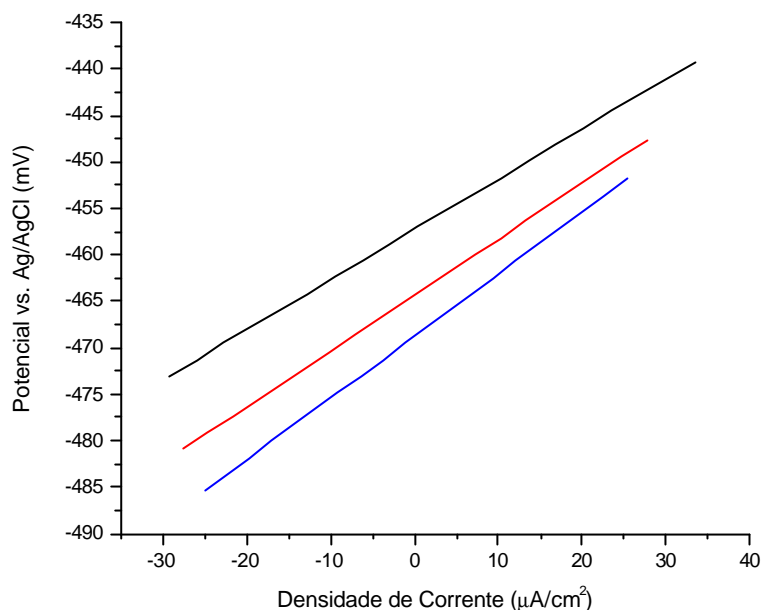


FIGURA 72. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO REVESTIMENTO C (WC-CrNi – 6,35 cm). SOLUÇÃO: KOH 1M, VV = 0,2 mV s⁻¹

As inclinações das curvas de polarização do revestimento C apresentam diferenças maiores, provavelmente devido a diferenças na composição superficial dos pontos analisados.

O ajuste destas curvas fornece os dados apresentados na Tabela 23:

TABELA 23. RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO REVESTIMENTO C.

	E (i = 0) (mV)	Rp (Ω .cm ²)	Coef.
1	- 472,5	675	0,997
2	- 460,3	545	0,995
3	- 468,0	593	1,000
Média	- 466,9	605 ± 66	

A Figura 73 apresenta as curvas de resistência de polarização linear do revestimento D.

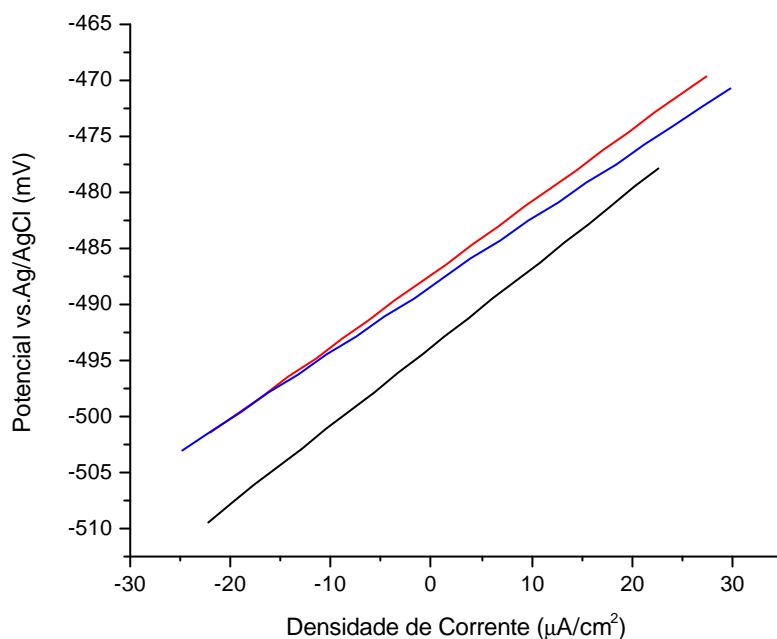


FIGURA 73. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO REVESTIMENTO D (WC-CrNi – 7,62 cm). SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$

As três curvas obtidas apresentam praticamente a mesma resistência de polarização e, portanto, trata-se de um revestimento bem homogêneo.

Assim, para o revestimento D, tem-se:

TABELA 24. RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO REVESTIMENTO D.

	$E (i = 0) \text{ (mV)}$	$R_p \text{ (}\Omega \cdot \text{cm}^2\text{)}$	Coef.
1	- 486,6	638	0,994
2	- 491,2	621	0,991
3	- 495,4	691	0,997
Média	- 491,0	650 ± 37	

A Figura 74 apresenta as curvas de resistência de polarização linear do revestimento E.

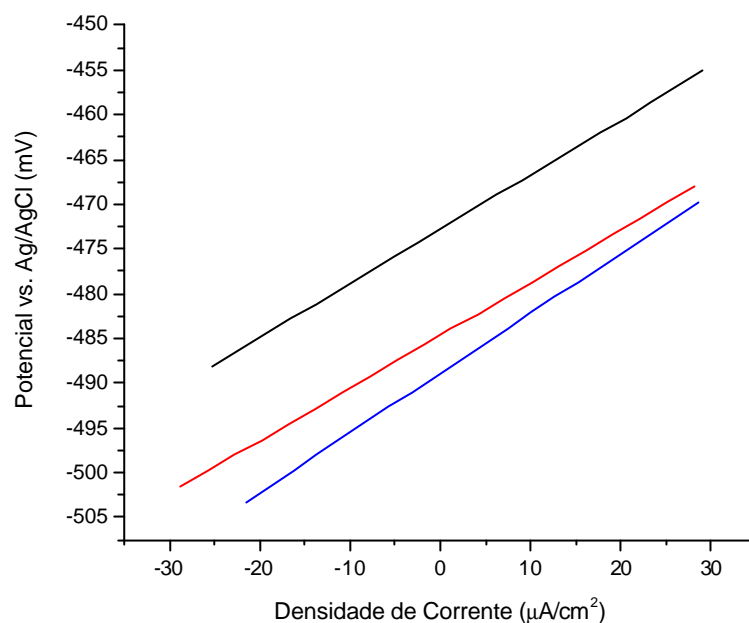


FIGURA 74. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DO REVESTIMENTO E (WC-CrNi – 8,89 cm). SOLUÇÃO: KOH 1M, VV = 0,2 mV s⁻¹

E, para o revestimento E:

TABELA 25. RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO DO REVESTIMENTO E.

	E (i = 0) (mV)	Rp (Ω .cm ²)	Coef.
1	- 492,2	669	0,999
2	- 476,1	613	0,998
3	- 488,6	589	0,998
Média	- 485,6	624 ± 41	

A Figura 75 apresenta as curvas de resistência de polarização médias de todos os revestimentos estudados.

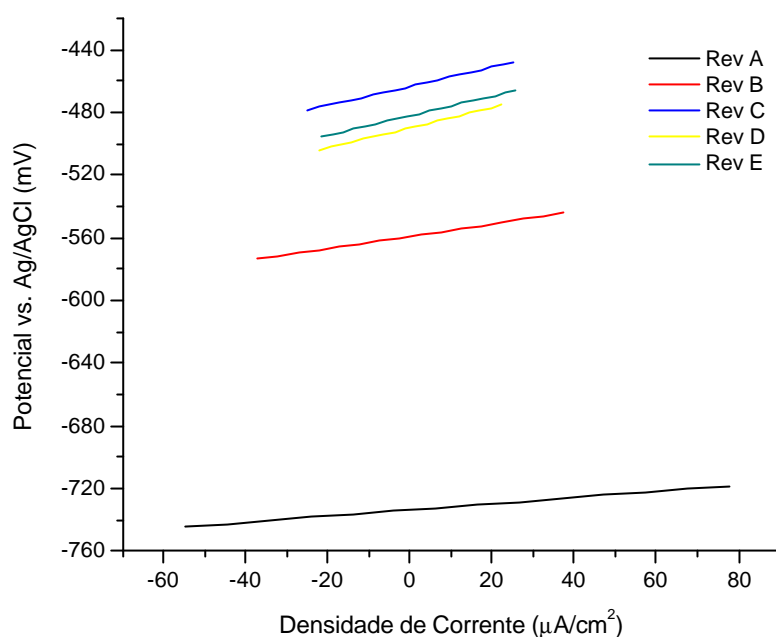


FIGURA 75. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA MÉDIA DOS REVESTIMENTOS A, B, C, D E E. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$

A Tabela 26 apresenta de forma resumida as resistências de polarização médias dos revestimentos de carbeto de tungstênio estudados.

TABELA 26. RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO MÉDIA

Corpo-de-prova	Revestimento	Stand-off (cm)	Rp média ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
A	WC-Co	7,62	202 ± 40
B	WC-CoCr	7,62	393 ± 34
C	WC-CrNi	6,35	605 ± 66
D	WC-CrNi	7,62	650 ± 37
E	WC-CrNi	8,89	624 ± 41

Assim, o baixo valor de Rp do revestimento A indica que se trata de um material que oferece pouca resistência à oxidação no eletrólito em questão e, portanto, deve ser o mais susceptível à corrosão. Já o revestimento D possui o mais alto valor de Rp e é o mais protetor. Os valores de Rp dos revestimentos de WC-NiCr são bastante similares.

9.3.4. Análise por Extrapolação de Tafel

As curvas apresentadas a seguir são utilizadas na determinação do coeficiente de Stern-Geary. Da mesma forma que anteriormente, para cada revestimento foram realizadas três medidas em regiões diferentes dos corpos-de-prova.

Para o carbetto de tungstênio com matriz metálica de cobalto (Figura 76), aumentando-se o potencial acima do E_{corr} , a densidade de corrente anódica aumentou exponencialmente mostrando um controle por ativação. Em cerca de -650 mV, a taxa de aumento caiu e uma densidade de corrente máxima foi obtida. Após, a densidade de corrente diminuiu e passou a ser independente do potencial. Nesta região, um patamar ou região de pseudopassivação desenvolveu-se. Acima de -450 mV, a corrente passou a aumentar novamente. Este aumento, provavelmente, está associado a processos de transpassivação ou ruptura do filme protetor. Neste caso, o filme protetor está relacionado aos materiais que compõem o cimento utilizado.

No ramo catódico, observou-se um aumento exponencial da densidade de corrente a partir do potencial de corrosão. Esta região apresenta controle por ativação.

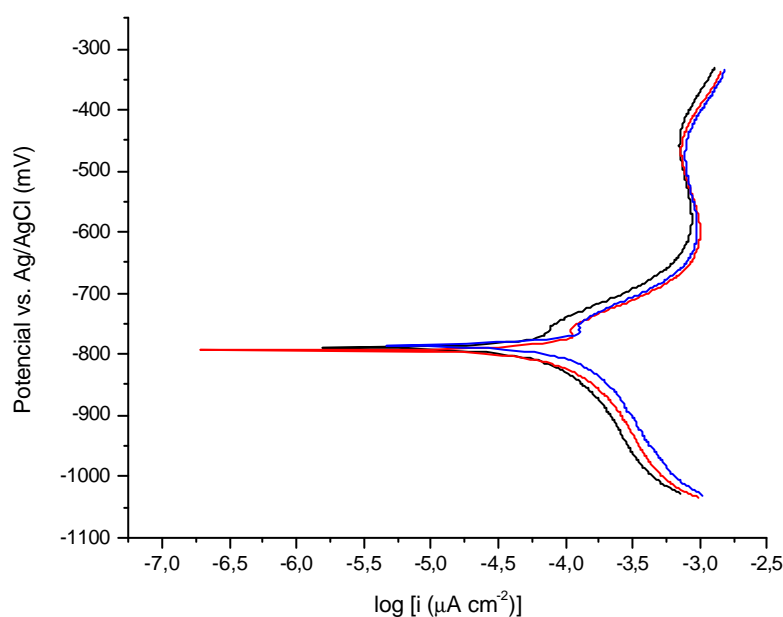


FIGURA 76. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM ELEVADO SOBREPOTENCIAL DO REVESTIMENTO A. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$

A Tabela 27 contém os dados obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura 76.

TABELA 27. COEFICIENTES DE TAFEL OBTIDOS PARA O REVESTIMENTO A

	E (i = 0) (mV)	b_a (mV)	b_c (mV)	Coef.
1	- 793,6	158,6	- 121,6	1,000
2	- 798,8	153,2	- 133,1	1,000
3	- 790,1	164,1	- 139,6	1,000
Média	- 794,2	158,6	- 131,4	

As curvas que serão apresentadas em seguida apresentam o mesmo comportamento eletroquímico. Observando-se o aspecto do ramo anódico destas curvas verificou-se um aumento exponencial da densidade de corrente anódica a partir do potencial de corrosão, indicando uma região de controle por ativação. Verificou-se, também, uma tendência à densidade de corrente limite anódica para potenciais mais elevados.

No ramo catódico, as densidades de corrente também aumentaram exponencialmente a partir do potencial de corrosão, mas não apresentou tendência à estabilização em um valor limite.

A Figura 77 apresenta a curva potenciodinâmica do revestimento B e a Tabela 28 contém os dados obtidos a partir desta curva.

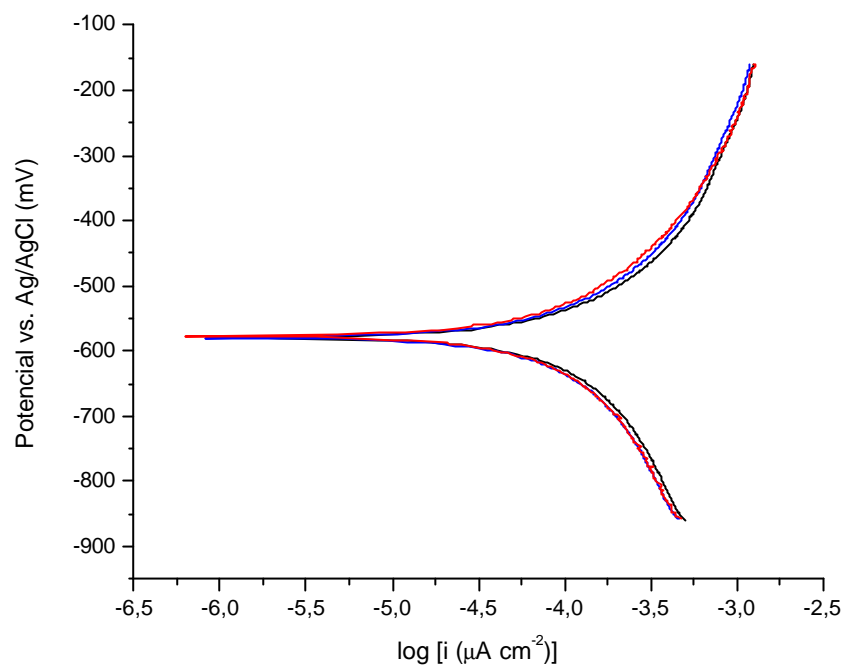


FIGURA 77. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM ELEVADO SOBREPOTENCIAL DO REVESTIMENTO B. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$

TABELA 28. COEFICIENTES DE TAFEL OBTIDOS PARA O REVESTIMENTO B

	$E (i = 0) \text{ (mV)}$	$b_a \text{ (mV)}$	$b_c \text{ (mV)}$	Coef.
1	- 582,8	120,1	- 151,7	1,000
2	- 582,9	117,9	- 146,5	1,000
3	- 580,7	113,9	- 134,9	0,995
Média	- 582,1	117,3	- 144,4	

A Figura 78 mostra a curva obtida para o revestimento C.

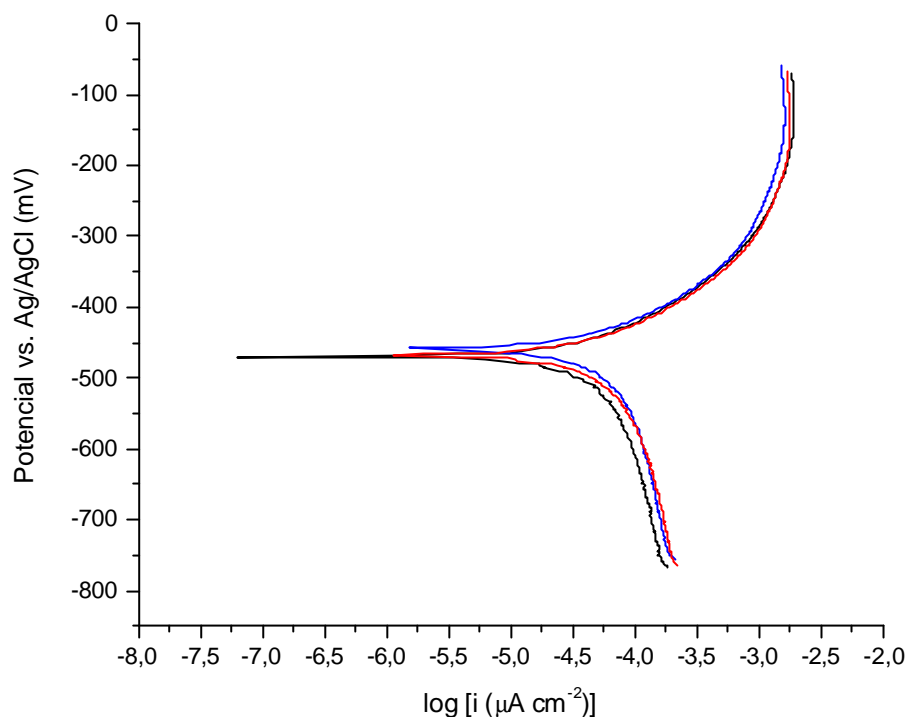


FIGURA 78. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM ELEVADO SOBREPOTENCIAL DO REVESTIMENTO C. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$

A Tabela 29 contém os dados obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura 78.

TABELA 29. COEFICIENTES DE TAFEL OBTIDOS PARA O REVESTIMENTO C

	$E (i = 0) \text{ (mV)}$	$b_a \text{ (mV)}$	$b_c \text{ (mV)}$	Coef.
1	- 472,8	62,6	- 106,6	0,998
2	- 462,3	63,4	- 103,6	0,991
3	- 471,0	67,7	- 113,3	1,000
Média	- 468,7	64,6	- 107,8	

A Figura 79 mostra a curva potenciodinâmica do revestimento D.

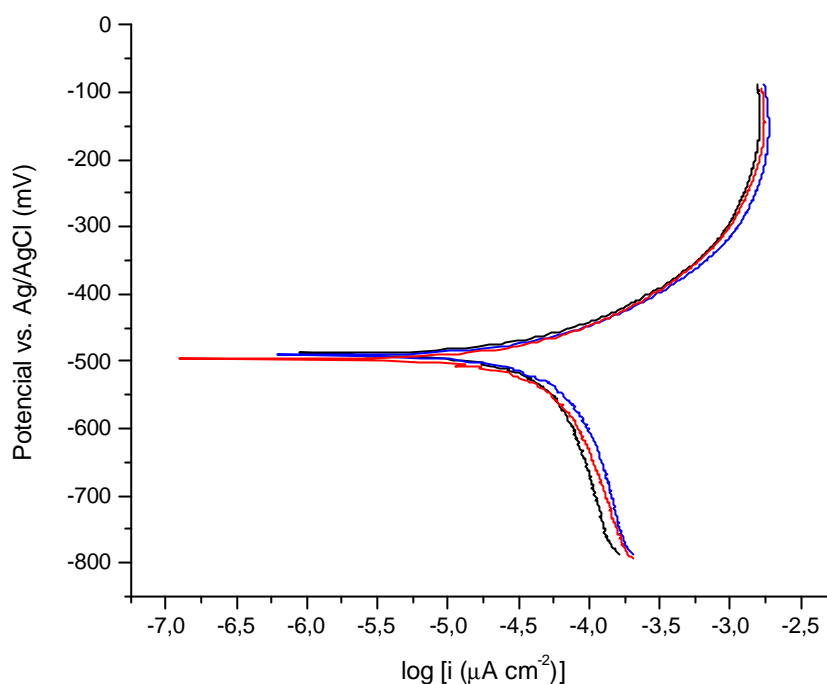


FIGURA 79. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM ELEVADO SOBREPOTENCIAL DO REVESTIMENTO D. SOLUÇÃO: KOH 1M, $V = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$

A Tabela 30 contém os dados obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura 79.

TABELA 30. COEFICIENTES DE TAFEL OBTIDOS PARA O REVESTIMENTO D

	$E (i = 0) \text{ (mV)}$	$b_a \text{ (mV)}$	$b_c \text{ (mV)}$	Coef.
1	- 492,7	63,5	- 114,5	1,000
2	- 494,8	76,8	- 143,4	1,000
3	- 500,3	78,9	- 145,3	1,000
Média	- 495,9	73,1	- 134,4	

E, finalmente, a Figura 80 mostra a curva do revestimento E.

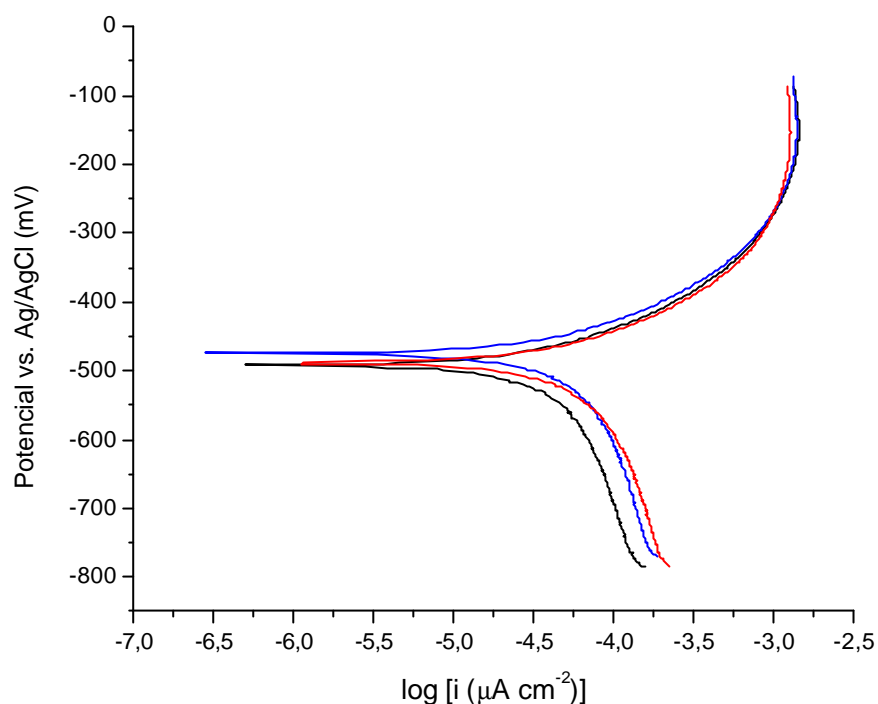


FIGURA 80. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM ELEVADO SOBREPOTENCIAL DO REVESTIMENTO E. SOLUÇÃO: KOH 1M, $VV = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$

A Tabela 31 contém os dados obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura 80.

TABELA 31. COEFICIENTES DE TAFEL OBTIDOS PARA O REVESTIMENTO E

	$E (i = 0) \text{ (mV)}$	$b_a \text{ (mV)}$	$b_c \text{ (mV)}$	Coef.
1	- 495,7	65,5	- 114,3	0,998
2	- 478,8	68,3	- 114,1	0,994
3	- 491,9	75,1	- 129,4	0,993
Média	- 488,8	69,6	- 119,3	

Conhecendo-se os coeficientes de Tafel é possível calcular o coeficiente de Stern-Geary através da equação 43.

A Tabela 32 apresenta de forma resumida os coeficientes de Tafel e de Stern-Geary para todos os revestimentos estudados.

TABELA 32. COEFICIENTES DE TAFEL ANÓDICOS E CATÓDICOS

Revestimentos	β_a (mV)	β_c (mV)	B (mV)
A	158,6	- 131,4	31,2
B	117,3	- 144,4	28,1
C	64,6	- 107,8	17,5
D	73,1	- 134,4	20,5
E	69,6	- 119,3	19,1

O coeficiente de Stern-Geary é diretamente proporcional à taxa de corrosão, logo o revestimento A deve ser o menos protetor.

9.3.5. Cálculo das correntes de corrosão

A corrente de corrosão foi calculada pela equação 44 e o potencial de corrosão mostrado na Tabela 33 foi obtido através da técnica de Extrapolação de Tafel.

TABELA 33. CORRENTE DE CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS DE WC

Corpo-de-prova	Revestimento	Stand-off	B (V)	R_p ($\Omega\text{-cm}^2$)	i_{corr} (mA cm^{-2})	E_{corr} (mV)
A	WC-Co	7,62	0,0312	202	0,154	- 794,2
B	WC-CoCr	7,62	0,0281	393	0,071	- 582,1
C	WC-CrNi	6,35	0,0175	605	0,029	- 468,7
D	WC-CrNi	7,62	0,0205	650	0,032	- 495,9
E	WC-CrNi	8,89	0,0191	624	0,031	- 488,8

Comparando-se o potencial de corrosão obtido pela técnica de extrapolação de Tafel com o potencial de circuito aberto (OCP), pode-se perceber que o primeiro é bem mais negativo para os revestimentos WC-Co e WC-CoCr. Já para os demais revestimentos, os valores encontrados foram muito próximos.

A Figura 81 apresenta a variação da densidade de corrente de corrosão com a composição (A, B e D) dos revestimentos estudados mantendo-se todos os parâmetros

de aplicação constantes. Como se pode verificar, o revestimento que contém apenas cobalto como fase ligante possui uma densidade de corrente de corrosão superior ao dos demais e, portanto, apresenta a mais baixa resistência à corrosão em ambiente fortemente alcalino como esperado.

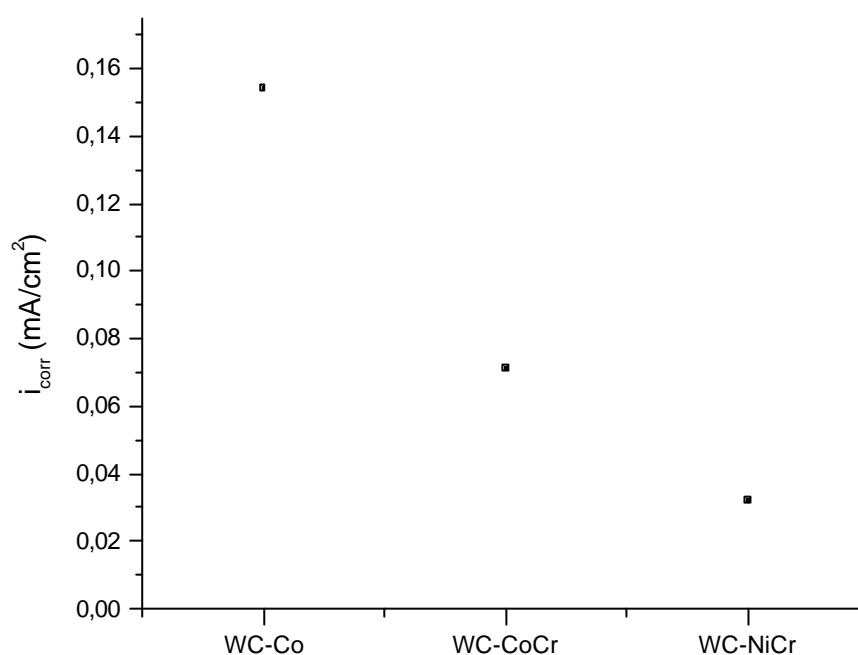


FIGURA 81. VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO COM A COMPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS. SOLUÇÃO: KOH 1M.

Como pode-se verificar facilmente da análise da Figura 81 a adição de cromo ao WC-Co provoca uma considerável redução na densidade de corrente de corrosão. Uma redução ainda maior é observada quando o cobalto é substituído por níquel e cromo. Assim, a liga WC-Co origina o revestimento com a maior cinética de corrosão e, portanto, menos protetor. Já o revestimento da liga WC-CrNi apresenta a menor velocidade de corrosão.

A Figura 82 apresenta a variação da densidade de corrente de corrosão com a distância de aplicação (C, D e E) dos revestimentos de WC-NiCr.

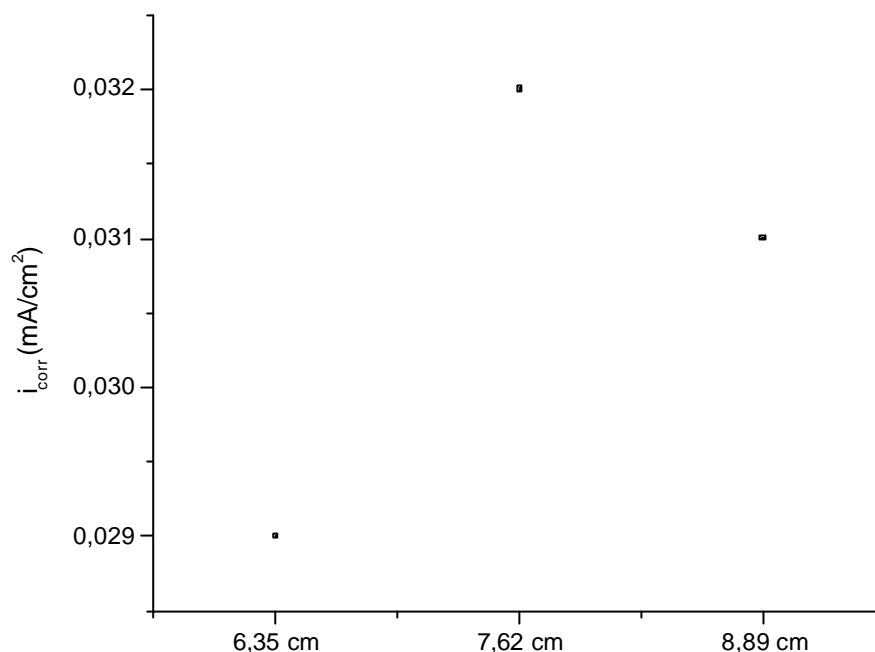


FIGURA 82. VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO COM A DISTÂNCIA DE APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO WC-NiCr. SOLUÇÃO: KOH 1M.

Com relação ao efeito da distância de aplicação sobre as características protetoras dos revestimentos, a distância considerada padrão (7,62 cm) origina o revestimentos com a maior corrente de corrosão. Entretanto, cabe salientar que a variação de densidade de corrente de corrosão entre estes revestimentos foi muito pequena. Considerando-se o erro experimental, pode-se dizer que não houve alteração da densidade de corrente de corrosão com a distância de aplicação do revestimento.

CAPÍTULO 10

- CONCLUSÕES -

“Determine uma coisa e ela acontecerá”

Jó 22:28

10. CONCLUSÕES

Uma das constatações mais importantes deste trabalho foi o fato de que os revestimentos de carbetos de tungstênio cimentados com cobalto, cobalto/cromo e níquel/cromo, obtidos por detonação, não apresentaram porosidade passante. Isto foi constatado através da técnica de dissolução anódica voltamétrica (DAV) e comprovado através das técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados mostram que as técnicas eletroquímicas utilizadas são viáveis para a determinação do comportamento corrosivo de revestimentos à base de carbetos de tungstênio obtidos por aspersão térmica. Além disso, as técnicas permitiram determinar a influência dos metais usados como ligante e da distância de aplicação dos revestimentos em suas características de proteção.

A técnica de voltametria cíclica forneceu informações a respeito dos potenciais de início dos processos de dissolução e passivação e da densidade de carga e corrente de passivação. Já a técnica de potencial de circuito aberto permitiu comparar a estabilidade termodinâmica dos revestimentos no meio analisado. Esta técnica não fornece qualquer informação sobre a velocidade de corrosão dos materiais. As outras duas técnicas, Resistência de Polarização e Extrapolação de Tafel, permitiram comparar a cinética de corrosão dos revestimentos no meio analisado.

No estudo da influência da composição do revestimento pôde-se concluir que tanto cinética quanto termodinamicamente o revestimento menos protetor em meio alcalino foi o WC-Co. Já o revestimento que ofereceu a maior resistência foi o WC-CrNi.

No estudo da influência da distância de aplicação do revestimento sobre as características de proteção dos revestimentos, pôde-se concluir que o revestimento obtido na distância padrão (7,62 cm) é termodinamicamente menos estável no meio estudado e apresentou a maior cinética de corrosão. Desta forma, este seria o menos protetor dos revestimentos de WC-NiCr. No entanto, a diferença encontrada entre as

densidades de corrente de corrosão foi tão pequena que pode estar relacionada apenas ao erro experimental da técnica utilizada.

CAPÍTULO 11

- SUGESTÕES -

“Não perca a coragem porque ela traz grande
recompensa”

Hebreus 10:35

11. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar a área ativa do eletrodo de trabalho através de técnicas eletroquímicas, microscopia eletrônica, microscopia de força atômica etc.
- Medir o potencial de corrosão após um tempo de imersão maior para verificar se há alterações significativas.
- Realizar o mesmo estudo nas soluções normalmente encontradas nas indústrias de petróleo, tais como, soluções contendo íons cloreto, H_2S e SO_2 .
- Avaliar se existe diferença entre o comportamento eletroquímico dos revestimentos com e sem acabamento superficial (retífica).
- Avaliar a influência do tamanho das partículas de carbeto de tungstênio utilizadas na aspersão sobre o comportamento eletroquímico dos revestimentos.
- Avaliar os revestimentos quanto à tribologia.
- Analisar conjuntamente os processos de corrosão e erosão.

ANEXOS

ANEXO 1 – MÉTODO RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO	181
ANEXO 2 – EXTRAPOLAÇÃO DE TAFEL.....	183

ANEXO 1 – MÉTODO RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO

Para determinar R_p devem-se levantar curvas de polarização em uma estreita faixa de sobrepotencial, de maneira que a curva potenciodinâmica obtida esteja no campo de comportamento linear.

Como já discutido no Capítulo 7, a R_p pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, VV \rightarrow 0}$$

Assim, a R_p é a razão entre a variação de potencial em torno do potencial de corrosão e a densidade de corrente lida para cada variação de potencial.

A Figura 83 apresenta uma curva potenciodinâmica obtida experimentalmente com baixa velocidade de varredura e em pequena faixa de potencial.

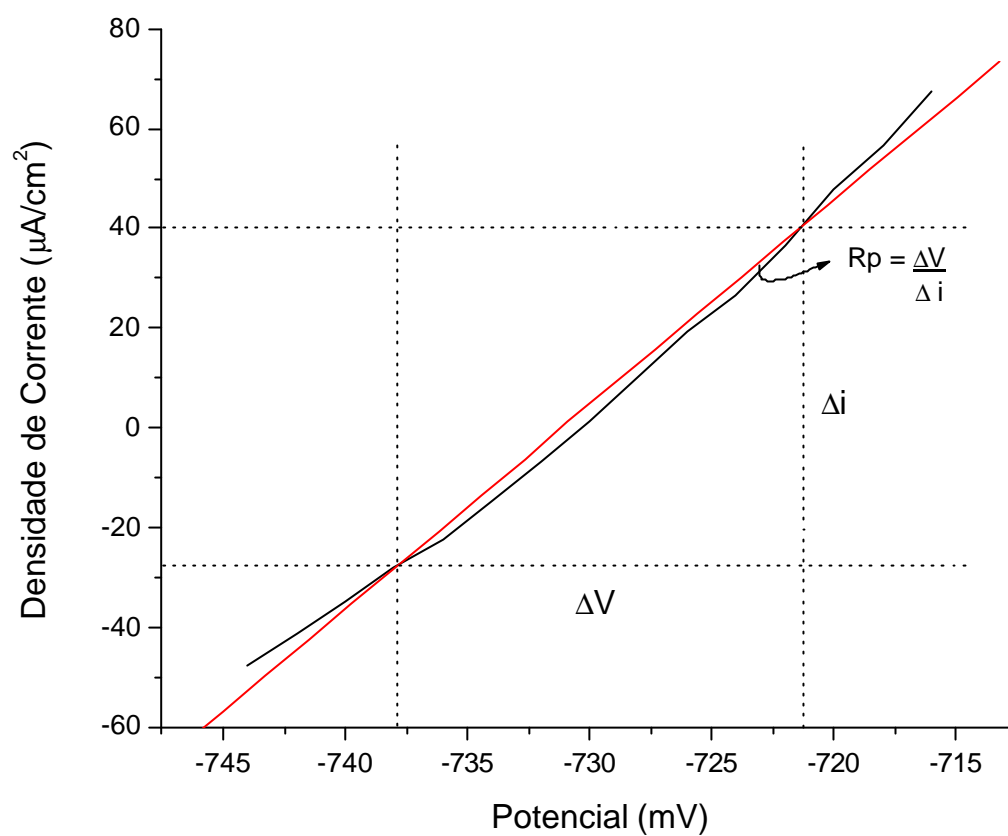


FIGURA 83. ESQUEMA PARA CÁLCULO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR

Desta figura, tem-se:

$$\Delta V = -721,5 - (-738,0) = 16,5 \text{ mV}$$

$$\Delta i = 40 - (-28) = 68 \text{ mA/cm}^2$$

E, finalmente:

$$R_p = \frac{16,5 \cdot 10^{-3}}{68 \cdot 10^{-6}} \approx 242,65 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

ANEXO 2 – EXTRAPOLAÇÃO DE TAFEL

Para se determinar os coeficientes de Tafel anódico e catódico (β_a e β_c) devem-se levantar curvas de polarização em uma grande faixa de potencial.

A Figura 84 apresenta uma curva obtida experimentalmente e o método de determinação dos coeficientes de Tafel.

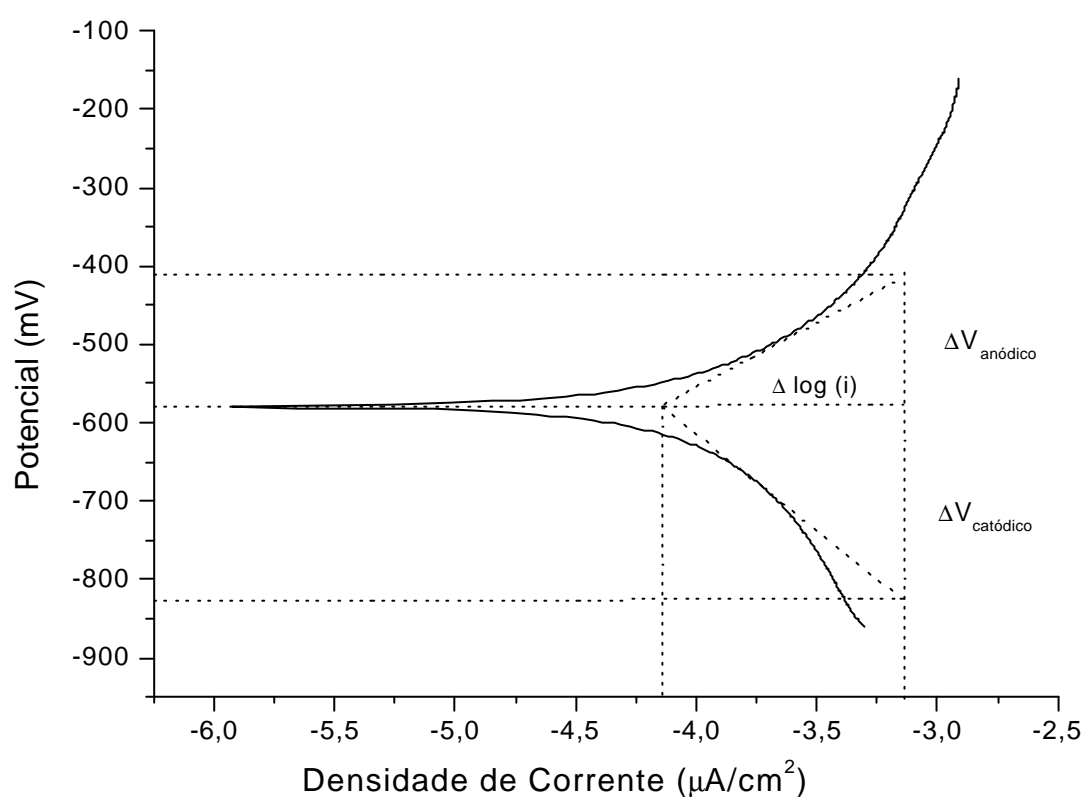


FIGURA 84. ESQUEMA PARA CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE TAFEL

Da Figura 84, sendo ($\Delta \log i$) igual a duas décadas, tem-se:

$$b_a = \frac{[-420 - (-580)]}{2} = 80 \text{ mV / década}$$

$$b_c = \frac{[-580 - (-825)]}{2} = 122,5 \text{ mV / década}$$

- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRÉN, H. O. Microstructures of cemented carbides. **Materials & Design**, v. 22, n. 6, p. 491-498. 2001.
- ASM. **HANDBOOK – Corrosion**. v. 13. 1998.
- ASTM. **G-59: Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements**, 1997. v. 03.02: 1998.
- ASTM. **G-96: Standard guide for on-line monitoring of corrosion in plant equipment (electrical and electrochemical methods)**, 1996. v. 03.02: 1998.
- ASTM. **G-102: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements**, 1989. 1994.
- ASHARY, A. A. e TUCKER, R. C. Corrosion characteristics of several thermal spray cermet-coating/alloy systems. **Surface and Coating Technology**, v. 49, p. 78-82. 1991.
- BANDY, R. The simultaneous determination of Tafel constants and corrosion rate – A New Method. **Corrosion Science**, v. 20, p. 1017-1028. 1980.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**. Singapore: John Wiley & Sons, 1980.
- BJORDAL, M.; BARDAL, E.; ROGNE, T.; EGGEN, T. G. Erosion and corrosion properties of WC coatings and duplex stainless steel in sand-containing synthetic sea water. **Wear**, v. 186 – 187, parte 2, p. 508-514. 1995.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.
- CERNÝ, J. e MICKA, K. Voltammetric study of an iron electrode in alkaline electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 25, p. 111-122. 1989.
- COLLAZO, A.; NÓVOA, X. R.; PÉREZ, C. Corrosion behaviour of cermet coatings in

- artificial seawater. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4289-4296. 1999.
- COOPER, D.; DAVIS, F. A; WOOD, R. J. K. Selection of wear-resistant materials for the petrochemical industry. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 25, p. A195 – A204. 1992.
- GLANCY, S. D. Preserving the microstructure of thermal spray coatings. **Advanced Material & Processes**, v. 1, n. 148, p. 37-40. 1995.
- GU, P.; ARSENAULT, B.; BEAUDOIN, J. J.; LEGOUX, J. G.; HARVEY, B.; FOURNIER, J. Polarization resistance of stainless steel-coated rebars. **Cemented and concrete Research**, v. 28, n. 3, p. 321-327. 1998.
- HUMAN, A. M. e EXNER, H. E. Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals. **Materials Science & Engineering A**, v. A209, p. 180-191. 1996.
- JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**. Singapore: Macmillan Publishing Company, 1992. 2ª. Edição.
- KARIMI, A.; VERDON, C.; BARBEZAT, G. Microstructure and hydroabrasive wear behaviour of high velocity oxy-fuel thermally sprayed WC-Co(Cr) coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 57, n.1, p. 81-89. 1993.
- KEMBAIYAN, K. T. e KESHAVAN, K. Combating severe fluid erosion and corrosion of drill bits using thermal spray coatings. **Wear**, v. 186-187, p. 487-492. 1995.
- KNIGHT, R. e SMITH, R. W. HVOF sprayed 80/20 NiCr coatings – Process Influence Trends, Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition, Orlando, Flórida, EUA. 1992.
- KREPSKI, R. P. **Thermal Spray Coating Appications in the Chemical Process Industries**. Georgetown: MTI Publication No. 42, 1993.
- KRISHNA, B. V.; MISRA, V. N.; MUKHERJEE, P. S.; SHARMA, P. Microstructure and properties of flame sprayed tungsten carbide coatings. **Refractory Metals and Hard Materials**, v. 20, p. 355-374. 2002.
- LIAO, H.; NORMAND, B.; CODDET, C. Influence of coating microstructure on the abrasive wear resistance of WC/Co cermet coatings. **Surface and Coatings**

- Technology**, v. 124, p. 235-242. 2000.
- LOU, D.; HELLMAN, J.; LUHULIMA, D.; LIIMATAINEM, J.; LINDROOS, V. K. Interactions between tungsten carbide (WC) particulates and metal matrix in WC-reinforced composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 340, p. 155-162. 2003.
- MARANHO, O. **Aspersão Térmica**. Curitiba, 1992. Monografia (Especialização em Engenharia de Manutenção Mecânica) – Universidade Federal do Paraná.
- MAUL, A. M. **Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas**. Curitiba, 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
- MITUTOYO DO BRASIL IND. COM. LTDA. **Rugosidade Superficial – Uma abordagem prática**. São Paulo, p. 33.
- MURTHY, J. K. N.; RAO, D. S.; VENKATARAMAN, B. Effect of grinding on the erosion behaviour of a WC-Co-Cr coating deposited by HVOF e detonation gun spray processes. **Wear**, v. 249, n. 7, p. 592-600. 2001.
- NOLAN, D. J.; SAMANDI, M. Revealing True Porosity in WC-Co Thermal Spray Coatings. **Journal of Thermal Spraying Technology**, v. 4, n. 6, p. 422-424. 1997.
- PAREDES, R. S. C. **Aspersão Térmica**. Curitiba, 1999. Apostila (Curso de Especialização em Engenharia de Materiais Metálicos) – Universidade Federal do Paraná.
- PERKINELMER INSTRUMENTS. **Model K0235 Flat Cell User's Manual**.
- PERRY, J. M.; NEVILLE, A.; WILSON, V. A.; HODGKIESS, T. Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC-Co-Cr HVOF coating in static and liquid-solid impingement saline environments. **Surface & Coatings Technology**, v. 137, n.1, p. 43-51. 2001.
- PONTE, H. A. e MAUL, A. M., 1997. Análise quantitativa da porosidade de eletrodepósitos por dissolução anódica voltamétrica, I – Eletrodepósitos de níquel sobre cobre. **Interfinish Latino Americano – EBRATS 97** (1997 : São Paulo).

- Anais. São Paulo : ABTS. 1997. 1 CD-Rom.
- PONTE, H. A.; MAUL, A. M. e ALVARENGA, E. A., 2000. Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos obtidos por processo de fosfatização sobre aço galvanizado. **Congresso Brasileiro de Corrosão – XX CONBRASCOR & II SEDEMAT** (20 : 2000 : Fortaleza). Anais. Fortaleza : ABRACO. 2000. 1 CD-Rom.
- POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. NACE International. Houston, Texas, USA. 1974.
- REYES, M. e NEVILLE, A. Degradation mechanisms of Co-based alloy and WC metal – matrix composites for drilling tools offshore. **Wear**, v. 255, n. 7-12, p. 2003.
- RODRIGUES, R. M. H. P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. Curitiba, 2003. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
- SARASOLA, C.; FERNÁNDEZ, T; JIMÉNEZ, Y. Potentiodynamic passivation of iron in KOH solution. Application of the layer-pore resistance model. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 10, p. 1295-1301. 1988.
- SILVA, P. R. **Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido**. Curitiba, 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
- SOUZA, V. A. D. e NEVILLE, A. Corrosion and erosion damage mechanisms during erosion-corrosion of WC-Co-Cr cermet coatings. **Wear**, v. 255, n. 1-6, p. 146-156. 2003a.
- SOUZA, V. A. D. e NEVILLE, A. Linking electrochemical corrosion behaviour and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC-CrNi and WC/CrC-CoCr). **Materials Science & Engineering A**, v. 352, n. 1-2, p. 202-211. 2003b.
- STERN, M. e GEARY, A. L. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. **J.**

- Electrochem. Soc.**, v. 104, n. 1, p. 56-63. 1957.
- SUTTHIRUANGWONG, S. e MORI, G. Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acid solutions. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 21, n. 3-4, p. 135-145. 2003.
- TOBE, S. A review on protection from corrosion, oxidation and hot corrosion by thermal spray coatings. **15th International Thermal Spray Conference** (1998 : Nice). Anais. Nice. 1998.
- TOMLINSON, W. J. e LINZELL, C. R. Anodic polarization and corrosion of cemented carbides with cobalt and nickel binders. **Journal of Material of Science**, v. 23, n. 3, p. 914-918. 1988.
- UPADHYAYA, G. S. Materials science of cemented carbides – an overview. **Materials and Design**, v. 22, p. 483-489. 2001.
- VERDON, C.; KARIMI, A.; MARTIN, J. L. Microstructural and analytical study of thermally sprayed WC-Co coatings in connection with their wear resistance. **Materials Science & Engineering A**, v. 234-236, p. 731-734. 1997.
- VERDON, C.; KARIMI, A.; MARTIN, J. L. A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructure. **Materials Science & Engineering A**, v. 246, p. 11-24. 1998.
- WENTZEL, E. J. e ALLEN, C. Erosion-corrosion resistance of tungsten carbide hard metals with different binder compositions. **Wear**, v. 181-183, p. 63-69. 1995.
- WOLKE, J.; GROOT, K. de; HYDUK Jr., E. A.; KRAAK, T.; HERLAAR, W. Influence of Different Gases on the Mechanical and Physical Properties on HVOF Sprayed Tungsten Carbide Cobalt. **Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition**, Orlando, Flórida, EUA. 1992.
- WOOD, R. J. K.; MELLOR, B. G.; BINFIELD, M. L. Sand erosion performance of detonation gun applied tungsten carbide/cobalt-chromium coatings. **Wear**, v. 211, n. 1, p. 70-83. 1997.

-
- ZAMBRANO, G.; PRIETO, P.; PEREZ, F.; RINCON, C.; GALINDO, H.; COTA-ARAIZA, L.; ESTEVE, J. Hardness and morphological characterization of tungsten carbide thin films, **Surface and Coatings Technology**, v. 108-109, n. 1-3, p.323-327. 1998.
- ZEEMAN, A. www.infosolda.com.br/artigos/metso108.pdf.
- ZHAO, L; MAURER, M.; FISCHER, F.; DICKS, R.; LUGSCHEIDER, E. Influence of spray parameters on the particle in-flight properties and the properties of HVOF coating of WC-CoCr. **Wear**. 2003.